

Caracterização Energético- Estrutural de Derivados da Morfolina

Carlos Alexandre Oliveira da Silva

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

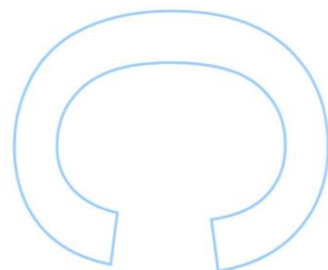
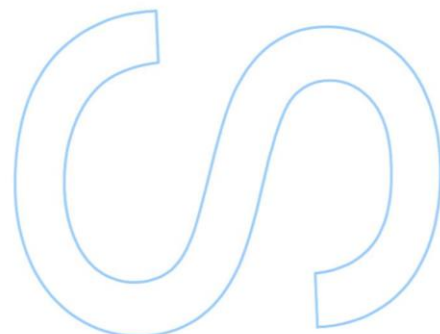
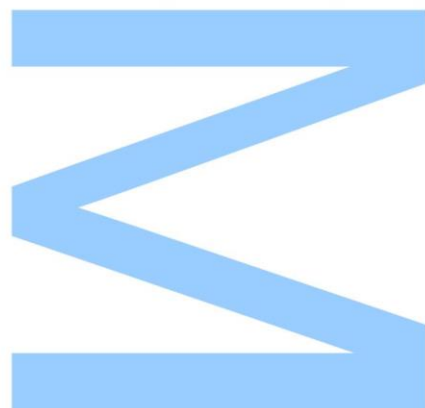
2016

Orientador

Maria das Dores Ribeiro da Silva, Professora associada, FCUP

Coorientador

Vera Freitas, Investigadora pós-Douturamento FCT, FCUP

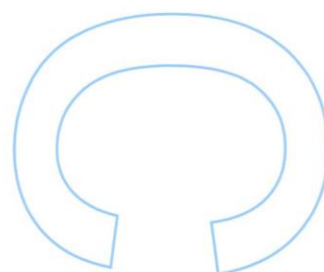
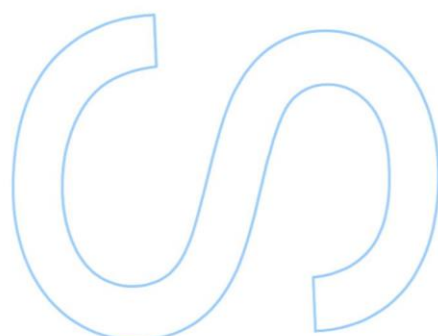
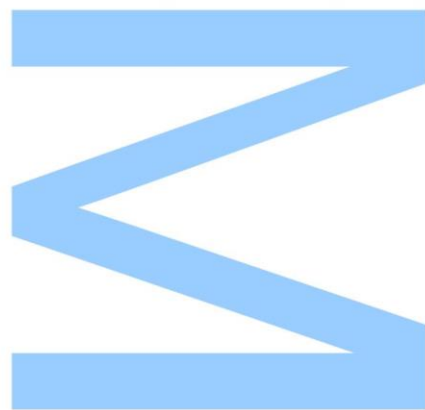




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

À Professora Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva, orientadora desta dissertação, pela oportunidade de desenvolver este projeto como também pela sua orientação, apoio e carinho.

À Doutora Vera L. S. Freitas, coorientadora desta dissertação, pelo auxílio e apoio disponibilizado durante todo o ano.

À família por todo o afeto e esforço.

Aos meus amigos pelo apoio e companheirismo.

Resumo

Neste trabalho apresenta-se um estudo termoquímico de quatro compostos derivados da morfolina: *N*-(2-aminoetil)morfolina, *N*-(3-aminopropil)morfolina, *N*-cianomorfolina e *N*-etilmorfolina.

Realizaram-se estudos experimentais recorrendo a técnicas calorimétricas, a calorimetria de combustão em bomba estática e a microcalorimetria Calvet de altas temperaturas, para determinar, respetivamente, as entalpias de formação dos compostos, no estado líquido, e as entalpias de vaporização.

A partir dos parâmetros termoquímicos mencionados, calcularam-se os valores das entalpias de formação, no estado gasoso, a 298,15 K, dos compostos estudados. Os resultados foram analisados e interpretados em termos estruturais, de modo a avaliar o efeito entálpico inerente aos diferentes substituintes no azoto do anel.

Palavras-chaves: Termoquímica, derivados da morfolina, calorimetria de combustão em bomba estática, microcalorimetria Calvet, entalpia de formação, e entalpia de vaporização.

Abstract

In this project it is presented a thermochemical study of four morpholine derivatives compounds: *N*-(2-aminoethyl)morpholine, *N*-(3-aminopropyl)morpholine, *N*-morpholinecarbonitrile, *N*-ethylmorpholine.

An experimental study has been performed, using calorimetric techniques, static bomb calorimetry and high vacuum Calvet microcalorimetry, in order to derive, for each compound, the corresponding enthalpy of formation, in the liquid state, and the enthalpy of vaporization, respectively.

From the thermochemical data mentioned, the values of the enthalpies of formation of the studied compounds, in gaseous state, at 298,15 K were calculated. The results have been analyzed and interpreted structurally, in order to evaluate the enthalpic effect of the different substituents in the nitrogen heteroatom.

Keywords: Thermochemistry, morpholine derivatives, static combustion calorimetry, Calvet microcalorimetry, enthalpy of formation, and enthalpy of vaporization.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice de Tabelas e Esquemas	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Símbolos	xiii
1. Introdução	1
1.1. Termoquímica	1
1.2. Morfolina e seus derivados	4
1.3. Referências	6
2. Purificação e determinação do grau de pureza dos compostos	7
3. Calorimetria de combustão em bomba estática	13
3.1. Introdução	13
3.2. Componentes do calorímetro	14
3.3. Procedimento	16
3.4. Análise dos produtos de combustão	19
3.5. Calibração do sistema calorimétrico	21
3.6. Fundamentos da técnica	25
3.6.1. Determinação de ΔT_{ad}	25
3.6.2. Correções para o estado padrão	27
3.7. Tratamento de resultados	29
3.7.1. Variação de energia no processo de bomba isotérmico	29
3.7.2. Energias de formação e de combustão de reações secundárias	29
3.7.2.1. Energia de formação da solução de ácido nítrico	29

3.7.2.2. Energia de combustão do fio de algodão	30
3.7.2.3. Energia de combustão do carbono	30
3.7.2.4. Energia de combustão do saco de melinex (auxiliar de combustão)	30
3.7.2.5. Energia de ignição	31
3.7.3. Energia mássica de combustão padrão	31
3.7.4. Entalpia molar de combustão padrão	32
3.7.5. Entalpia molar de formação padrão	32
3.7.6. Incertezas	32
3.8. Resultados Experimentais	34
3.9. Referências	41
4. Microcalorimetria Calvet	43
4.1. Introdução	43
4.2. Componentes do microcalorímetro	43
4.3. Procedimento experimental	46
4.4. Tratamento de resultados	48
4.5. Calibração e ensaios de branco	49
4.6. Incertezas	51
4.7. Resultados Experimentais	52
4.8. Referências	60
5. Resultados finais e conclusões	61
5.1. Entalpias de formação no estado gasoso	61
5.2. Comentários sobre efeitos entálpicos de grupos substituintes na morfolina	62
5.3. Desenvolvimento de esquemas de previsão	62
5.4. Considerações finais	63

5.5. Referências

65

Lista de Tabelas e Esquemas

Tabela 1.1 – Compostos objeto de estudo neste trabalho.

Tabela 2.1 – Condições para a realização da cromatografia gás-líquido para cada composto.

Tabela 2.2 – Resultados obtidos da purificação dos compostos.

Esquema 3.1. – Ciclo termoquímico para aplicação das correções de Washburn.

Tabela 3.1 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) de *N*-(2-aminoetil)morfolina, a 298,15 K.

Tabela 3.2 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) de *N*-(3-aminopropil)morfolina, a 298,15 K.

Tabela 3.3 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) de *N*-etilmorfolina, a 298,15 K.

Tabela 3.4 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) *N*-cianomorfolina, a 298,15 K.

Tabela 3.5 – Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado líquido, dos compostos estudados, a $T = 298,15$ K.

Esquema 4.1 - Ciclo termoquímico para o cálculo de entalpias de vaporização padrão, a $T = 298,15$ K

Tabela 4.1 – Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-(2-aminoetil)morfolina por microcalorimetria Calvet.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com undecano, à temperatura de 324,6 K, para o estudo de vaporização de *N*-(2-aminoetil)morfolina.

Tabela 4.3 – Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-(3-aminopropil)morfolina por microcalorimetria Calvet.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com undecano, à temperatura de 410,12 K, para o estudo de vaporização de *N*-(3-aminopropil)morfolina.

Tabela 4.5 – Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-etilmorfolina por microcalorimetria Calvet.

Tabela 4.6 – Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-cianomorfolina por microcalorimetria Calvet.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com decano, à temperatura de 375,80 K, para o estudo de vaporização de *N*-etilmorfolina e *N*-cianomorfolina.

Esquema 5.1 – Esquema de previsão que permite estimar a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, da 1-(2-aminoetil)morfolina.

Tabela 5.1 - Resultados termoquímicos obtidos, a 298,15 K.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Fórmula estrutural da morfolina.

Figura 2.1 – Imagem do sistema usado na operação de destilação a pressão reduzida.

Figura 2.2 – Instalação para purificação de compostos por sublimação a pressão reduzida.

Figura 3.1 – Representação esquemática da bomba estática de combustão.

Figura 3.2 – Esquema representativo do vaso calorimétrico.

Figura 3.3 – Esquema representativo de parte do sistema calorimétrico montado (tanque cilíndrico e seu interior).

Figura 3.4 – Curva de variação de temperatura da água em função do tempo numa experiência de combustão.

Figura 3.5 – Sistema de recolha de CO₂.

Figura 3.6 – Tubo de vidro em forma de U.

Figura 3.7 – Manómetro.

Figura 3.8 – Tubo de absorção.

Figura 4.1 – Vista global do microcalorímetro Calvet e seus periféricos.

Figura 4.2 – Imagem de pormenor das células calorimétricas no bloco calorimétrico.

Figura 4.3 – Imagem das bombas rotativa e difusora, bem como de válvula para fecho da linha de vidro.

Figura 4.4 – Visão detalhada dos tubos de prolongamento das células calorimétricas, através os quais são lançados os capilares.

Figura 4.5 – Termograma típico de um ensaio de vaporização.

Figura 5.1 – Incrementos entálpicos referentes à presença de diferentes grupos funcionais no anel da morfolina.

Lista de Símbolos

AB	ácido benzoico;
alg	algodão;
A	área;
T_n	cada registo de temperaturas num conjunto de n registos;
Q	calor;
c_p	capacidade calorífica mássica a pressão constante;
C_V	capacidade calorífica molar a volume constante;
C	capacidade do condensador;
carb	carbono;
comp	composto;
k	constante de arrefecimento;
K_{cal}^*	constante de calibração interna do microcalorímetro;
R	constante dos gases;
K_{cal}	correção à constante de calibração do microcalorímetro;
ΔU_Σ	correção de energia interna para o estado padrão;
$\Delta T_{corr.}$	correção de temperatura;
$\Delta H_{brancos}$	correção energética para a queda e aquecimento dos capilares;
σ	desvio-padrão da média de um conjunto de observações;
U	energia interna;
$\Delta_c u$	energia mássica de combustão;
$\Delta_c u^\circ$	energia mássica de combustão padrão;
$\Delta_c U_m^\circ$	energia molar de combustão padrão;
H	entalpia;
$\Delta_c H_m^\circ$	entalpia molar de combustão padrão;

$\Delta_f H_m^\circ$	entalpia molar de formação padrão;
$\Delta_i^g H_m^\circ$	entalpia molar de vaporização padrão;
ε	equivalente energético do calorímetro;
ε_{cal}	equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia;
ε_f	equivalente energético do sistema nas condições finais;
ε_i	equivalente energético do sistema nas condições iniciais;
ε_{cf}	equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado final;
ε_{ci}	equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado inicial;
f	fator de correção para desvios às condições de certificação do ácido benzóico;
ign	ignição;
I	intensidade de corrente;
m	massa;
m_{tca}	massa do tubo capilar da amostra;
m_{tcr}	massa do tubo capilar de referência;
M	massa molar;
\bar{x}	média aritmética;
mel	melinex;
p	pressão;
$plat$	platina;
n	quantidade de substância;
n_f	quantidade de substância final;
n_i	quantidade de substância inicial;
Σ	somatório;
u	soma de todas as constantes dos efeitos secundários, provenientes da agitação, entre outros;

sol f	solução final;
T	temperatura;
T_d	temperatura do detetor (FID);
T_{inj}	temperatura do injetor;
T_f	temperatura final;
T_i	temperatura inicial;
T_∞	temperatura de convergência;
T_j	temperatura do tanque cilíndrico;
T_{mp}	temperatura média do declive $T = f(t)$ do período principal;
T_{mf}	temperatura média do período final;
T_{mi}	temperatura média do período inicial;
T_{amb}	temperatura ambiente;
t	tempo;
t_f	tempo final;
t_i	tempo inicial;
$\Delta_{298,15\text{ K}}^T H_m^\circ$	termo de correção entálpico;
W	trabalho;
x_i	valor individual de propriedade, num conjunto de determinações;
$\Delta U(\text{PBI})$	variação de energia do processo de bomba isotérmico;
ΔU	variação de energia interna;
$\Delta U_f(\text{corr.})$	variação de energia interna dos conteúdos da bomba, entre o estado final real e o estado padrão;
$\Delta U_i(\text{corr.})$	variação de energia interna dos conteúdos da bomba, entre o estado inicial real e o estado padrão;
ΔH	variação de entalpia;

$\Delta_{i, 298,15\text{ K}}^{g, T} H_m$	variação de entalpia molar de vaporização para uma determinada temperatura;
Δm	variação de massa;
Δn	variação de quantidade de substância, em fase gasosa;
ΔT_{ad}	variação de temperatura em condições adiabáticas;
g_f	variação de temperatura por unidade de tempo no período final;
g_i	variação de temperatura por unidade de tempo no período inicial;
g	variação de temperatura por unidade de tempo nos períodos inicial e final;
Δt	variação de tempo;
$\Delta H_{corr.}$	variação entálpica média corrigida;
ΔH_{obs}	variação entálpica medida para o processo de transição de fase, obtida através da integração do termograma obtido em cada ensaio experimental;
v	velocidade de aquecimento;
V_f	voltagem final;
V_i	voltagem inicial;
V	volume.

1. Introdução

1.1. Termoquímica

A termoquímica constitui uma área científica essencialmente ligada ao estudo da estabilidade termodinâmica de moléculas e ligações químicas.^[1] A termoquímica envolve o estudo da energia transferida sob a forma de calor durante a ocorrência de reações químicas (por aplicação da primeira lei da termodinâmica). A partir dos estudos termoquímicos é possível quantificar propriedades como as entalpias de formação de compostos e de dissociação de ligações químicas.

Utiliza-se a calorimetria para medir a energia envolvida numa reação e podemos quantificá-la através da variação de energia interna da reação, se esta ocorrer a volume constante, ou através de uma variação na entalpia da reação, se ocorrer a pressão constante.

Um processo em que se liberte energia é classificado como exotérmico e aquele que absorve energia é classificado como endotérmico. A energia libertada pelo sistema, a pressão constante, provoca o aquecimento da vizinhança e a diminuição da entalpia do sistema, $\Delta H < 0$. Num processo endotérmico, a pressão constante, verifica-se um aumento de entalpia do sistema, $\Delta H > 0$.

A primeira lei da termodinâmica é uma das leis que regem as transformações dos sistemas. A ideia básica desta lei é que existe conservação de energia total no universo. Assim, impõe-se que o sistema seja bem definido, ou seja, o conjunto de variáveis que caracterizam o estado devem ser bem definidas, tal como as suas transformações.

Na formulação desta lei, é essencial considerar a definição da função energia interna e a relação desta com outras variáveis. A energia interna, U , é uma função de estado do sistema e a sua variação pode ser expressa em termos do calor, Q , e trabalho, W , envolvidos numa transformação do mesmo. De facto, a relação 1.1 traduz a variação da energia interna, ΔU , associada a uma transformação de acordo com a primeira lei da termodinâmica, sendo esta igual à soma entre o calor trocado com a vizinhança e o trabalho realizado.

$$\Delta U = Q + W \quad (1.1)$$

Num sistema isolado, U mantém-se constante, ou seja, conserva-se, independentemente das transformações que ocorram no sistema.

A entalpia é uma função de estado, tal como a energia interna, sendo, também, extensiva. A variação de entalpia para uma dada transformação relaciona-se com a correspondente variação de energia interna através da relação (1.2).

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1.2)$$

Para um grande número de compostos orgânicos, o valor da entalpia molar de formação, no estado condensado, pode ser obtido através da correspondente energia interna molar de combustão padrão, determinada calorimetricamente, queimando a substância num calorímetro de combustão, em atmosfera de oxigénio. A determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, conduz a um valor que reflete a energia inerente às características estruturais de uma molécula, juntamente com os efeitos energéticos associados às respetivas interações intermoleculares.

Os valores das entalpias de formação dos compostos encontram-se, normalmente, em bases de dados, para que os seus valores possam ser utilizados no cálculo das variações de entalpia de outras reações que envolvam essas substâncias.

As entalpias de transição de fase podem ser determinadas através de diferentes métodos agrupados em duas categorias: métodos diretos e métodos indiretos. Nos métodos diretos são utilizados calorímetros apropriados, de modo a determinar o calor envolvido na passagem de uma amostra de composto de uma fase para outra. Por sua vez, os métodos indiretos têm por base a medição de uma propriedade relacionada com a pressão de vapor do composto, a diferentes temperaturas, para o estabelecimento da correlação pressão de vapor vs temperatura conducente àquele parâmetro.

A entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, está relacionada com as características estruturais da molécula, sem a interferência do efeito energético das interações intermoleculares.

Para calcular a entalpia de formação, no estado gasoso, é necessário retirar, à entalpia de formação no estado condensado, os efeitos energéticos referentes às interações intermoleculares, recorrendo, para isso, à determinação das entalpias de transição de fase.

Neste projeto foram realizados estudos experimentais que conduziram à caracterização termoquímica de alguns derivados da morfolina.

Determinou-se, por via experimental, a entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ$, no estado líquido, e a entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta_l^g H_m^\circ$, dos compostos estudados, respetivamente, por calorimetria de combustão em bomba

estática e microcalorimetria Calvet. Foi possível calcular o valor da entalpia de formação de cada um dos compostos, no estado gasoso, combinando o parâmetro energético em fase líquida com a correspondente entalpia de transição de fase.

Computacionalmente, a energia de cada molécula foi determinada por outro investigador, utilizando o método G3(MP2)//B3LYP. Para cada composto, foi usada uma reação de atomização para estimar a correspondente entalpia de formação no estado gasoso, tendo em conta a composição conformacional.

O conhecimento de propriedades termoquímicas para diversas classes de compostos é ainda limitado, como é o caso da morfolina e seus derivados. A determinação experimental desses parâmetros é morosa, exigindo equipamentos nem sempre acessíveis, sendo a estimativa dos mesmos para algumas classes de compostos difícil. Como tal, surge a necessidade de alargar as bases de dados, com valores fidedignos para compostos “chave”, de modo a possibilitar o desenvolvimento de esquemas de previsão dessas propriedades para compostos não estudados experimentalmente, com estruturas afins de outros que já foram estudados.

1.2. Morfolina e seus derivados

A morfolina (composto líquido, incolor, higroscópico e com odor característico das aminas) e seus derivados motivam o interesse pelo seu estudo devido às diversas áreas onde são aplicados, como as indústrias têxtil, farmacêutica e a agricultura, entre outras. Os derivados da morfolina são usados como lubrificantes têxteis, intermediários na produção de borracha, branqueadores óticos, inibidores de corrosão em sistemas de caldeiras a vapor, catalisadores, emulsionantes na produção de cera e de pastas polidoras, sendo ainda aplicados em tintas; produtos farmacêuticos (antidepressivos, inibidores de apetite); surgem ainda associados a bactericidas, inseticidas, herbicidas, fungicidas pós-colheita e antioxidantes.^[2,3]

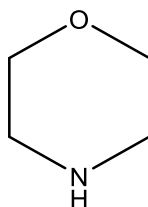
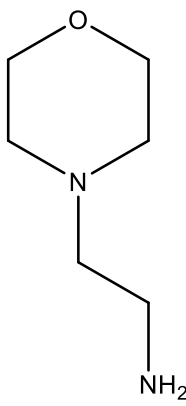
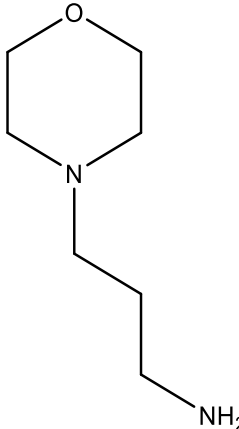
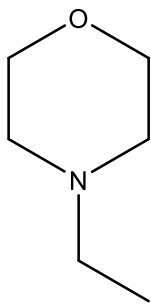
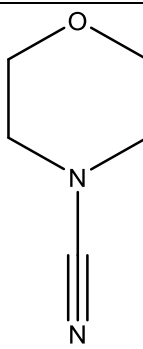


Figura 1.1 – Fórmula estrutural da morfolina.

Os compostos estudados têm como estrutura base a morfolina (figura 1.1), sendo que esta assume a forma de um heterocíclico constituído por um anel hexagonal contendo, um átomo de azoto e, em posição *para* em relação a este, outro de oxigénio. Os compostos estudados diferem apenas nos substituintes R que substituem o hidrogénio ligado ao azoto presente no anel, ($R = \text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

Na tabela 1.1, segue-se a apresentação dos derivados da morfolina estudados, onde são apresentadas as fórmulas estruturais dos compostos estudados, e algumas características gerais.

Tabela 1.1 – Compostos objeto de estudo neste trabalho.

Fórmula Estrutural		
Nome	<i>N</i> -(2-aminoetil)morfolina	<i>N</i> -(3-aminopropil)morfolina
Fórmula Empírica	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	C ₇ H ₁₆ N ₂ O
Estado Físico	Líquido	Líquido
CAS	2038-03-1	123-00-2
Proveniência	TCI	TCI
Grau de Pureza (fornecedor)	99,9%	99,9%
Ponto de Ebulição	478,15 K ^[4]	498,15 K ^[5]
Fórmula Estrutural		
Nome	<i>N</i> -etilmorfolina	<i>N</i> -cianomorfolina
Fórmula Empírica	C ₆ H ₁₃ NO	C ₅ H ₈ N ₂ O
Estado Físico	Líquido	Líquido
CAS	100-74-3	1530-89-9
Proveniência	TCI	Sigma-Aldrich
Grau de Pureza (fornecedor)	>99,0%	99%
Ponto de Ebulição	412,15 K ^[6]	527,35 K ^[7]

Referências

- [1] Chagas, A. P., Termodinâmica Química, Editora da UNICAMP, Campinas - São Paulo, 1999.
- [2] <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Morph%20Technical%20Advisory%20Panel%20Report.pdf> consulta em Junho 2016.
- [3] http://www.huntsman.com/performance_products/Media%20Library/a_MC348531CF A3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Products_MC348531D0B9FA9A2E040EBCD2B6B7B06/Amines_MC348531D0BECA9A2E040EBCD2B6B7B06/Morpholine%20%20%20DGA_R_MC348531D0D20A9A2E040EBCD2B6B7B06/files/morpholine_entire_brochure.pdf consulta em Junho 2016.
- [4] *N*-(2-aminoetil)morfolina, MSDS A0883, TCI: Tóquio, 17 de dezembro de 2013.
- [5] *N*-(3-aminopropil)morfolina, MSDS A0409, TCI: Tóquio, 17 de dezembro de 2013.
- [6] *N*-etilmorfolina, MSDS E0141, TCI AMERICA: Portland, 15 de agosto de 2016.
- [7] <http://www.lookchem.com/4-MORPHOLINECARBONITRILE/> consulta em Setembro 2016.

2. Purificação e determinação do grau de pureza dos compostos

Antes de realizarmos os estudos energéticos dos compostos, adquiridos comercialmente, foi necessário proceder à sua purificação para garantir que o seu grau de pureza permitisse obter resultados com a melhor exatidão possível. Para isso submeteu-se as amostras a técnicas de purificação como a destilação fracionada e a sublimação a pressão reduzida.

Todos os compostos foram submetidos a destilação fracionada a pressão reduzida, e posteriormente, analisados por cromatografia gás-líquido, de modo a conhecer o seu estado de pureza. Porém, no caso da *N*-(2-aminoetil)morfolina não foi recolhido qualquer destilado, pois, verificou-se que, durante a destilação, o composto cristalizava no condensador, por possuir um ponto de cristalização muito próximo da temperatura ambiente (na ordem dos 291,15 K). Foi, então, delineada uma alternativa, que passou por submeter a amostra ligeiramente arrefecida (para solidificar) à sublimação, a pressão reduzida.

A destilação fracionada serviu para separar, de uma mistura homogénea, o composto das impurezas presentes, usando os diferentes pontos de ebulição destes. O composto impuro foi inserido num balão com coluna de fracionamento; o aquecimento do balão com manta elétrica fez com que a substância com menor ponto de ebulição se evapore primeiro, percorrendo o condensador até ser recolhida na outra extremidade. As impurezas, ou a maior parte destas, ficam retidas no balão de destilação.

Na figura 2.1, encontra-se a imagem do sistema de destilação fracionada, a pressão reduzida, utilizado.

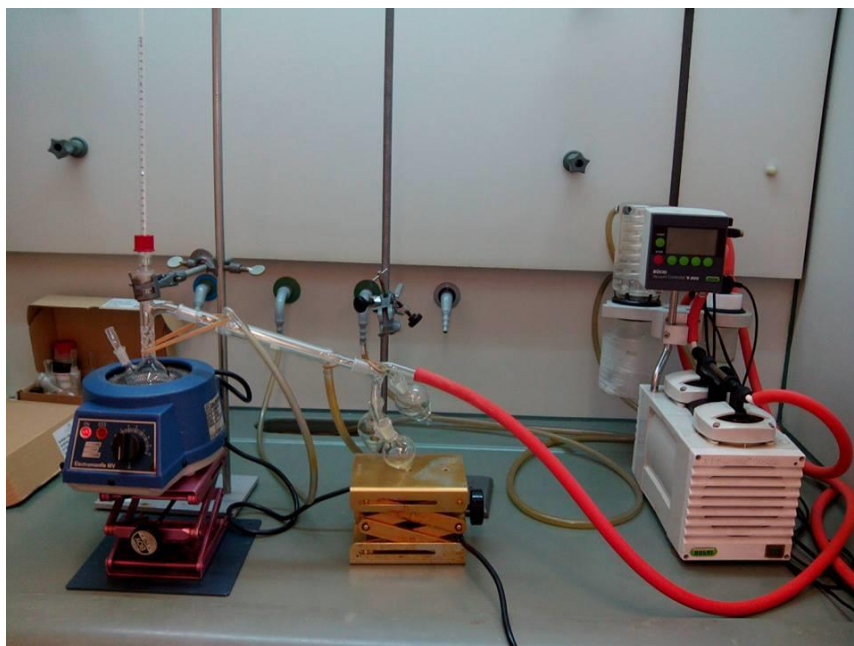


Figura 2.1 – Imagem do sistema usado na operação de destilação a pressão reduzida.

A sublimação é, tal como a destilação, uma técnica de separação de misturas. Neste caso, inseriu-se composto num recipiente sob ação do vácuo, ou seja, a pressão reduzida; o composto, então, sublimou e condensou, numa superfície fria (dedo frio), permanecendo as impurezas no recipiente referido. O sistema utilizado encontra-se na figura 2.2.



Figura 2.2 – Instalação para purificação de compostos por sublimação a pressão reduzida.

A cromatografia gás-líquido é uma técnica de separação e de análise de substâncias voláteis, no qual a amostra a analisar é eluída e, então, introduzida num fluxo de um gás adequado também conhecido como fase móvel, passando por uma coluna cromatográfica, que contém a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem, então, da coluna, dissolvidas na fase móvel e passam por um detetor que registará um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído em função do tempo, possibilitando a análise quantitativa através dos picos, apresentados no cromatograma, com a área proporcional à sua massa. Na análise cromatográfica dos compostos foi utilizado um “cromatógrafo gasoso”, Agilent 4890D.

As condições e os solventes utilizados foram selecionados através de tentativas. Começou-se por analisar a *N*-(2-aminoetil)morfolina, o primeiro composto a ser estudado, utilizando como solvente a *N,N*-dimetilformamida, a uma velocidade de aquecimento da coluna de 10 K·min⁻¹, resultou num grau de pureza inferior a 99,90%. Posteriormente, utilizou-se o etanol como solvente, mas o resultado quantitativo foi o mesmo. Decidiu-se, então, utilizar o dimetilsulfóxido, mas verificou-se um desdobramento do pico referente ao composto. Voltou-se a usar a *N,N*-dimetilformamida como solvente, reduzindo a velocidade de aquecimento para 5 K·min⁻¹, e o resultado foi satisfatório. Usou-se também o éter etílico mas verificou-se a formação de outros picos que não surgiam nos solventes anteriores. Porém, para a *N*-etilmorfolina foi selecionado o éter etílico como solvente, porque os picos referentes à *N,N*-dimetilformamida sobrepuñham-se aos do composto.

As condições para a realização da cromatografia gasosa para os compostos estudados encontram-se na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condições para a realização da cromatografia gás-líquido para cada composto.

Composto	T_i /K	T_f /K	T_d /K	T_{inj} /K	t_i /min	t_f /min	v /K·min ⁻¹	Solvente utilizado
<i>N</i> -(2-aminoetil)morfolina	323,15	563,15	563,15	443,15	1	5	5	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<i>N</i> -(3-aminopropil)morfolina	323,15	473,15	563,15	443,15	1	5	5	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<i>N</i> -etilmorfolina	323,15	473,15	563,15	443,15	1	5	5	Éter dietílico
<i>N</i> -cianomorfolina	323,15	473,15	563,15	443,15	1	5	5	<i>N,N</i> -dimetilformamida

Onde:

- T_i temperatura inicial do forno;
- T_f temperatura final do forno;
- T_d temperatura do detetor (FID);
- T_{inj} temperatura do injetor;
- t_i tempo em que se mantém a temperatura inicial;
- t_f tempo em que se mantém a temperatura final;
- v velocidade de aquecimento.

A análise por cromatografia gasosa dos compostos sujeitos a destilação fracionada ou sublimação a pressão reduzida permitiu determinar os graus de pureza registados na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Resultados obtidos da purificação dos compostos.

Compostos	Grau de pureza /%	Tempo de retenção /min	Técnica de purificação
<i>N</i> -(2-aminoetil)morfolina	Amostra 1: 99,99 Amostra 2: 99,90 Amostra 3: 99,98	8,784 8,682 8,893	Sublimação
<i>N</i> -(3-aminopropil)morfolina*	99,90	11,661	Purificação não eficaz (<99,90)
<i>N</i> -etilmorfolina	99,90	3,333	Destilação Fracionada
<i>N</i> -cianomorfolina	Amostra 1: 99,89 Amostra 2: 99,97	9,579 10,092	Destilação Fracionada

*usado sem purificação

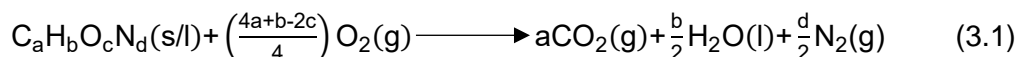
3. Calorimetria de combustão em bomba estática

3.1. Introdução

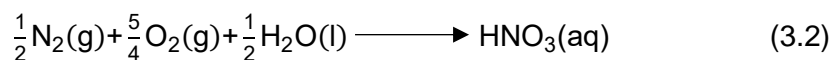
A calorimetria de combustão é uma técnica que foi desenvolvida com a finalidade de determinar as entalpias de formação de compostos orgânicos, sólidos ou líquidos, através da combustão completa destes, numa bomba de combustão a volume constante, normalmente em seio de oxigénio. Para tal, os compostos em estudo devem apresentar elevada pureza, e os respetivos estados físicos devem ser bem definidos.

O calorímetro utilizado é do tipo isoperibol, no qual a temperatura da vizinhança se mantém constante, independentemente da temperatura do sistema calorimétrico, de modo a que a troca de calor entre o sistema e a vizinhança, seja controlada. A vizinhança deve possuir uma capacidade calorífica elevada e a resistência térmica entre esta e o calorímetro, também deve ser bem definida.

A seleção do tipo de calorímetro de combustão é condicionada pela composição qualitativa dos compostos sujeitos a estudo. Desta forma, para compostos orgânicos que apenas possuem na sua composição carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, o método experimental utilizado é a calorimetria de combustão em bomba estática. A equação química que traduz a combustão de um composto de fórmula geral $C_aH_bO_cN_d$ está representada em 3.1.



Durante a combustão, para além da formação de dióxido de carbono, água, e azoto, há também a formação de ácido nítrico, como resultado da oxidação do azoto existente no interior da bomba, na presença de água e oxigénio, de acordo com a equação química (3.2).



O azoto referido provém quer do composto, quer da contaminação do próprio oxigénio usado no enchimento da bomba (apresenta uma pureza superior ou igual a 99,995%).

3.2. Componentes do calorímetro

O calorímetro de combustão de bomba estática usado neste estudo é um modelo não comercial, desenvolvido no National Physical Laboratory^[1] e posteriormente instalado na universidade do Porto^[2]. É um calorímetro do tipo isoperibol, baseado no modelo de Dickinson, que foi desenvolvido de modo a obter-se resultados com precisões superiores a $\pm 0,01\%$ ^[3], de modo a determinar pequenas diferenças entre entalpias de formação dos compostos em estudo. É, assim, constituído pela bomba de combustão, o vaso calorimétrico e um tanque cilíndrico (banho termostatzado).

A bomba de combustão utilizada, representada esquematicamente na figura 3.1, é um recipiente cilíndrico de aço inoxidável, com a capacidade de $0,290 \text{ dm}^3$, que possui duas válvulas, uma responsável pela entrada de gás (A), e outra pela saída (B). A adaptação da linha de oxigénio à válvula de entrada permite a entrada deste gás na bomba, devendo garantir-se que seja mínima a perturbação da amostra no cadinho, para que o saco de melinex, que contém a amostra, não seja rompido, ao encher a bomba, pois causaria perdas do composto a estudar. É ainda de referir que o colar (C), para selagem da bomba, é constituído por uma liga de bronze e alumínio.

Na cabeça da bomba encontram-se soldados dois eléctrodos, um isolado (D), para vir a ser possível fechar o circuito eléctrico, e outro que possibilita a ligação terra (F).

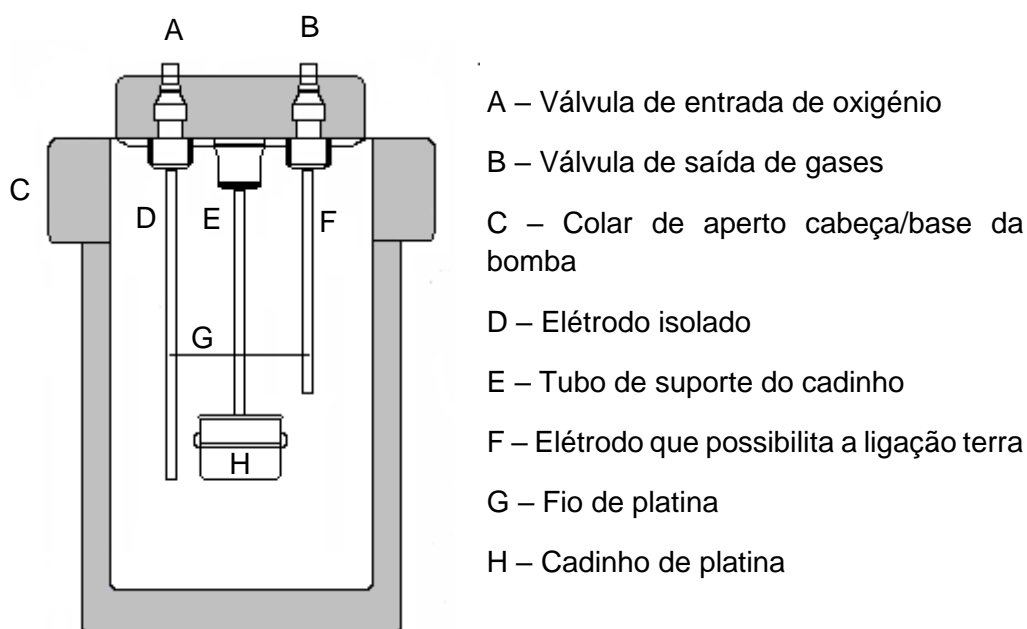
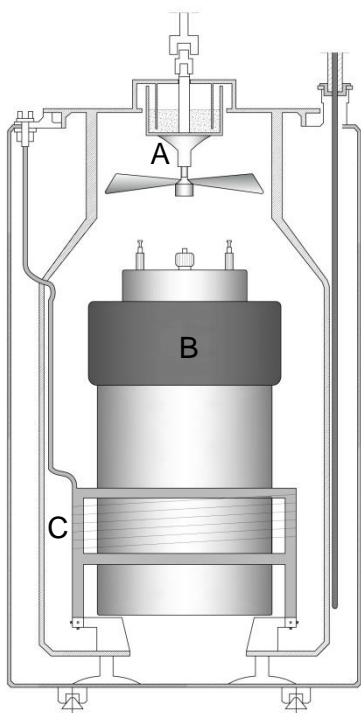


Figura 3.1 – Representação esquemática da bomba estática de combustão. (adaptado da referência [4])

Para que a ignição possa ser realizada no decurso de um ensaio calorimétrico, é necessário colocar um fio de platina (G) entre os elétrodos, suspender o cadinho de platina (H) no suporte adequado, e introduzir no cadinho o saco de melinex contendo o composto.

O vaso calorimétrico, representado na figura 3.2, apresenta uma forma cilíndrica e é construído em cobre cromado, possuindo um agitador de pás (A), que será depois ligado a um motor, através de um veio, de modo a rodar a velocidade constante, para que a água em agitação possa circular de forma uniforme no interior do vaso. A tampa do vaso calorimétrico contém um pequeno orifício que permite introduzir um sensor de temperatura. No interior do vaso calorimétrico encontra-se uma resistência de aquecimento (C) que permite aquecer o fluído calorimétrico.



- A – Agitador de pás
- B – Bomba de combustão
- C – Resistência de aquecimento

Figura 3.2 - Esquema representativo do vaso calorimétrico.^[5]

Durante os ensaios, o vaso isotérmico, por sua vez, será introduzido num tanque cilíndrico, figura 3.3, de dimensões superiores, que contém água termostatzada, cuja temperatura poderá ser monitorizada através de um controlador TRONAC.

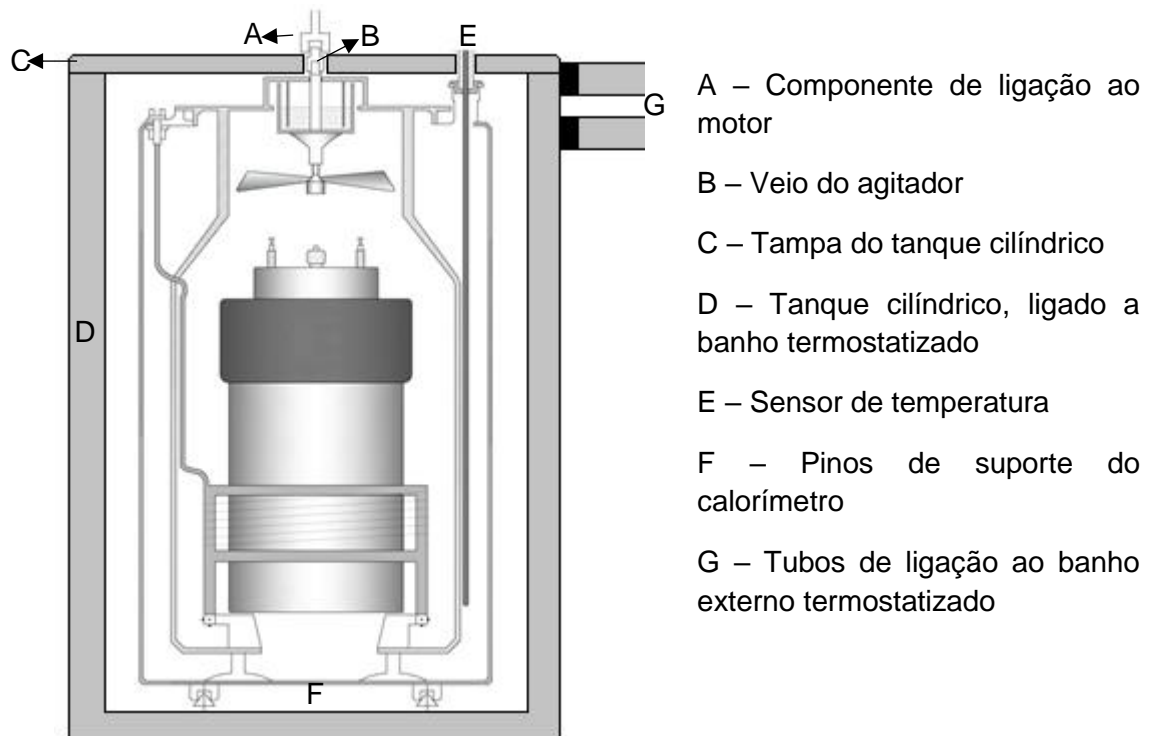


Figura 3.3 – Esquema representativo de parte do sistema calorimétrico montado (tanque cilíndrico e seu interior) (Adaptado da referência [5]).

3.3. Procedimento

Para a realização de uma experiência de combustão é necessário proceder a várias etapas, sendo elas:

- preparação do banho termostaticado, em paralelo com a preparação da amostra;
- montagem da bomba de combustão;
- montagem do sistema calorimétrico;
- registo de temperaturas e da variação de capacidade do condensador na ignição da amostra;
- análise dos produtos de combustão.

Na termostatização do banho externo (vizinhança), começou-se por ligar o agitador, a bomba centrífuga, que permite a circulação da água de refrigeração pelo sistema, e uma resistência auxiliar, que permite o aquecimento do banho pré-

termostatzado até uma temperatura de 299/300 K; e quando tal se verificou, desligou-se essa resistência, ligando-se o controlador TRONAC.

Enquanto não era atingida a temperatura desejada, preparou-se as amostras e efetuou-se a montagem da bomba calorimétrica.

Na preparação da amostra em estudo, introduziu-se, o composto a estudar num saco de melinex, preparado com antecedência, selando-o de imediato por aquecimento. Efetuou-se a pesagem do saco de melinex, antes e depois do composto ser inserido, bem como a do fio de algodão, e do cadinho. Durante as pesagens, é necessário manusear o material com o auxílio de uma pinça para evitar possíveis contaminações.

Seguiu-se a preparação da bomba de combustão, procedendo-se à colocação de um fio de platina, de modo a permitir a ligação entre os elétrodos, inseridos na cabeça da bomba; depois amarrou-se o fio de algodão ao fio de platina, com o cuidado de não o quebrar, e colocou-se a extremidade solta do fio de algodão entre o saco de melinex, que contém a amostra líquida e o cadinho. Introduziu-se 1,00 cm³ de água desionizada no interior da bomba de combustão, para garantir que toda a água formada durante a combustão se encontre no estado líquido, isto é, a atmosfera da bomba, durante a combustão, esteja saturada com vapor de água. No fecho da bomba utilizou-se um O-ring, entre a cabeça e corpo da bomba, e enroscou-se o colar na rosca do corpo da bomba. A bomba de combustão foi, então, sujeita à passagem de oxigénio, por duas vezes, para desarejamento, e depois encheu-se de oxigénio 3 MPa.

A bomba foi introduzida no vaso calorimétrico, com o auxílio de um dispositivo adequado, e este foi posteriormente cheio com cerca de 2900,0 g de água.

O vaso calorimétrico foi, então, colocado no interior do tanque cilíndrico, e ligaram-se os contactos elétricos, nos respetivos recetores; de seguida, utilizou-se a tampa do tanque cilíndrico para fechar o sistema. Ligou-se o motor de rotação ao agitador do vaso calorimétrico, e inseriu-se, também, um sensor de temperatura através de um orifício presente na tampa do tanque cilíndrico.

No final, iniciou-se o programa LabTermo^[6], para aquisição e registo dos dados necessários. O sensor de temperatura teve a função de monitorizar a temperatura da água do vaso calorimétrico, até que se atingisse uma temperatura próxima de 297,25 K (para isso foi realizado um aquecimento da água utilizando a resistência de aquecimento). Então, desligou-se a resistência de aquecimento e aguardou-se que a variação de temperatura fosse regular, iniciando-se os registos de temperatura, aos 298,01 K, até que se atingisse os 298,15 K, temperatura em que foi realizada a ignição

por descarga de um condensador. Terminou-se o registo computacional da temperatura quando se atingiu pelo menos 200 pontos após a ignição, de modo a definir uma curva que descreve a evolução da temperatura do calorímetro ao longo do tempo, como é representado na figura 3.4. O cálculo da variação de temperatura no tempo num ensaio de combustão está descrito em 3.6.1.

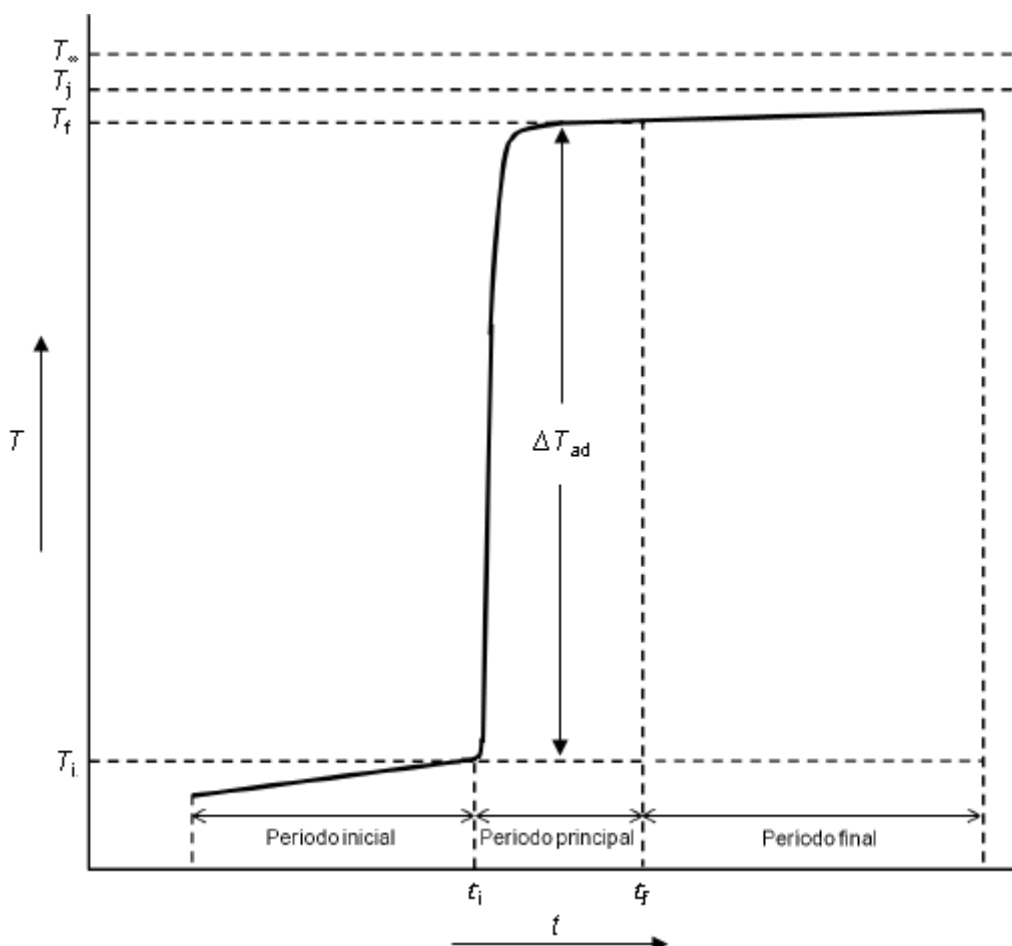


Figura 3.4 – Curva de variação de temperatura da água em função do tempo numa experiência de combustão.

Onde,

ΔT_{ad} variação de temperatura em condições adiabáticas;

T_{∞} temperatura de convergência;

T_j temperatura do tanque cilíndrico;

T_f temperatura final do período principal;

T_i temperatura inicial do período principal;

t_i tempo inicial do período principal;

t_f tempo final do período principal;

3.4. Análise dos produtos de combustão

Depois de efetuados os registos dos dados necessários, desmontou-se o sistema e analisou-se os produtos de combustão presentes na bomba, isto é, o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido nítrico (HNO_3).

Na recolha de CO_2 , a bomba de combustão é adaptada a um sistema adequado, como está apresentado na figura 3.5, de modo a determinar a quantidade de CO_2 que foi produzida na combustão do composto, proveniente da bomba. O sistema de recolha de gases consta de uma garrafa de oxigénio que se encontra ligada a uma linha de oxigénio que, por sua vez, se liga à bomba, através da válvula de entrada. O tubo de vidro em forma de U, evidenciado na figura 3.6, contém perclorato de magnésio anidro, para reter o vapor de água proveniente do interior da bomba, encontra-se entre a válvula da bomba, de saída de gases, e os tubos de absorção que se ligam a um manómetro, figura 3.7., permitindo o controlo da saída de gases para evitar fugas de CO_2 .

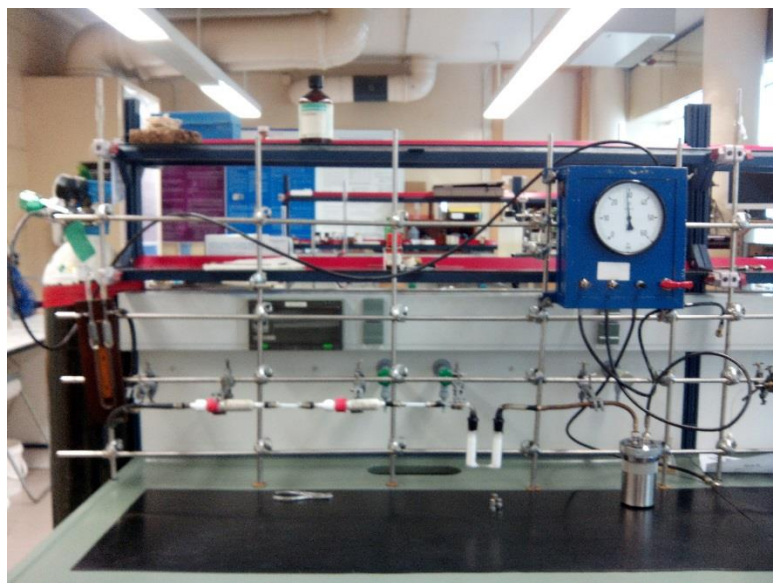


Figura 3.5 – Sistema de recolha de CO_2 .

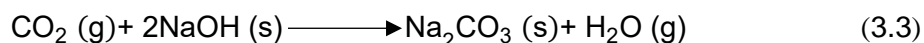


Figura 3.6. – Tubo de vidro em forma de U.



3.7. – Manómetro.

Os tubos de absorção são constituídos por duas partes: o corpo de absorção e a cabeça/tampa. O corpo de absorção contém ascarite, constituído por hidróxido de sódio, num suporte de sílica, que reage com o dióxido de carbono, de acordo com a equação química (3.3), possuindo em cada extremidade lã de vidro, cuja função é impedir a obstrução da passagem de gases. A cabeça do tubo contém perclorato de magnésio, para reter a água formada na reação.



Na figura 3.8. está representado um tubo de adsorção em detalhe.

Inicialmente, os tubos devem ser sujeitos a processos de desarejamento, de modo a verificar a uniformidade no empacotamento da ascarite e a criar nos mesmos uma atmosfera de oxigénio.



Figura 3.8. – Tubo de absorção.

Em cada ensaio de recolha de CO_2 , após o esvaziamento da bomba (igualdade da pressão interna à pressão atmosférica), esta é sujeita a duas pressurizações com oxigénio ($p = 1,5 \text{ MPa}$), de forma a garantir a remoção, de forma eficaz, do CO_2 ainda existente nesta.

No final da recolha, retira-se os tubos do sistema e deixam-se a estabilizar, para que seja efetuada a sua pesagem, de modo a calcular a massa de CO_2 por diferença entre as massas dos tubos antes e depois da recolha.

Abre-se, por fim, a bomba, e se se verificar o resultado de uma combustão incompleta, isto é, se se verificar uma grande quantidade de carbono no cadinho, ou algum resíduo do composto fora do cadinho, a experiência é rejeitada; se a existência de carbono no cadinho for pequena, ou nula, deve-se proceder à pesagem do cadinho, para que seja determinado a quantidade de carbono por diferença.

Para a determinação de ácido nítrico, lavam-se as paredes internas e a cabeça da bomba com água desionizada, recolhendo-se a solução resultante que é sujeita à análise por volumetria ácido-base, usando-se como titulante uma solução de NaOH 0,1000 mol·dm⁻³ e como indicador o vermelho de metilo.

3.5. Calibração do sistema calorimétrico

É de grande importância proceder à calibração do sistema calorimétrico, de modo a determinar o seu equivalente energético, isto é, de forma a conhecer qual a quantidade de energia que é necessário dissipar no sistema, em forma de calor, de modo a aumentar a temperatura do calorímetro, em uma unidade. O equivalente energético, ε , é, então, traduzido pela equação 3.4 e calcula-se a partir da quantidade de energia fornecida, Q , sob a forma de calor; que provoca uma variação de temperatura, ΔT_{ad}

$$\varepsilon = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \quad (3.4)$$

A calibração pode ser efetuada através de duas formas distintas: elétrica ou química.

Na calibração elétrica, é aplicado um potencial V a uma resistência, presente no interior do calorímetro, provocando uma corrente de intensidade, I , durante um período de tempo, t . Resulta, assim, num aumento de temperatura, provocado pela quantidade de calor dissipado no calorímetro. O equivalente energético, no caso de uma calibração elétrica, pode, então, ser determinado por 3.5.

$$\varepsilon = \frac{VIt}{\Delta T_{ad}} \quad (3.5)$$

Apesar de o sistema utilizado estar equipado para poder ser calibrado eletricamente, foi efetuada uma calibração química.

A calibração química refere-se à combustão de uma substância de referência padrão certificada, cuja energia mássica de combustão, $\Delta_c u$, é bem estabelecida.

Aquando da realização da calibração química, através da combustão de uma massa de ácido benzoico, m_{AB} , os equivalentes energéticos, nas condições iniciais e finais, respetivamente, ε_i e ε_f são calculados por 3.6 e 3.7.

$$\varepsilon_i = \frac{-\Delta U(PBI)_{(T_f + \Delta T_{corr})}}{\Delta T_{ad}} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_f = \frac{-\Delta U(PBI)_{(T_i)}}{\Delta T_{ad}} \quad (3.7)$$

Onde,

$\Delta U(PBI)$ variação de energia no processo de bomba isotérmico (definida em 3.7.1.).

ΔT_{ad} variação da temperatura corrigida para condições de adiabaticidade;

Contudo, nem ε_i nem ε_f se mantêm nos diferentes ensaios, pois o sistema inicial num dado ensaio calorimétrico é diferente do sistema, como também é diferente em diferentes experiências com o mesmo composto. Por esse motivo, é necessário definir um equivalente energético para um sistema calorimétrico padrão, ε_{cal} , em que não são considerados os conteúdos da bomba no ensaio calorimétrico. Seguem-se, então, duas expressões do equivalente energético para o estado inicial, à temperatura final, ε_i , e para o estado final, à temperatura inicial, ε_f :

$$\varepsilon_{cal} = \varepsilon_i - \varepsilon_{ci} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_{cal} = \varepsilon_f - \varepsilon_{cf} \quad (3.9)$$

Em que,

ε_{cal} equivalente energético com a bomba vazia;

ε_i e ε_f equivalente energético do sistema inicial e final;

ε_{ci} e ε_{cf} equivalentes energéticos do conteúdo da bomba para o estado inicial e final, respetivamente, isto é, a diferença entre o equivalente energético do sistema inicial ou final, para cada ensaio calorimétrico, e o do calorímetro com a bomba vazia.

Por sua vez, os equivalentes energéticos ε_{ci} e ε_{cf} podem ser determinados através das seguintes expressões:

$$\varepsilon_{ci} = C_V(O_{2,g}) n_i(O_2) + c_p(H_2O, l) m(H_2O, l) + C_V(H_2O, g) n_i(H_2O, g) + c_p(AB) m_{AB} + c_p(alg) m_{alg} + c_p(plat) m_{plat} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_{cf} = C_V(O_2) n_f(O_2) + C_V(H_2O, g) n_f(H_2O, g) + C_V(CO_{2,g}) n_f(CO_{2,g}) + c_p(plat) m_{plat} + c_p(sol f) m_{sol f} \quad (3.11)$$

Onde,

$C_V(O_2)$, $C_V(H_2O, g)$ e $C_V(CO_{2,g})$ representam a capacidade calorífica molar a volume constante, do oxigénio, da água e do dióxido de carbono, em fase gasosa, respetivamente;

$c_p(H_2O, l)$, $c_p(AB)$, $c_p(alg)$, $c_p(plat)$ e $c_p(sol f)$ representam a capacidade calorífica mássica a pressão constante da água, do ácido benzoico, do fio de algodão, da platina e da solução final, respetivamente;

$n_i(O_2)$, $n_f(O_2)$, $n_i(H_2O, g)$, $n_f(H_2O, g)$ e $n_f(CO_{2,g})$ representam as quantidades de oxigénio e de água na bomba antes e depois da combustão, e ainda a quantidade de dióxido de carbono formado, respetivamente;

$m(H_2O, l)$, m_{AB} , m_{alg} , m_{plat} e $m_{sol f}$ representam as massas de água na fase líquida, do ácido benzoico, do algodão, do cadinho de platina e da solução final, respetivamente.

O ácido benzoico, material de referência certificado (SRM, 39j)^[7], é utilizado como substância de referência padrão certificada, por possuir as seguintes características:

- é obtido sob a forma de um sólido estável;
- é facilmente obtido com elevado grau de pureza;
- não é significativamente volátil à temperatura ambiente;
- não é higroscópico, isto é, não absorve humidade presente na atmosfera;
- é queimado de forma quantitativa;
- pode ser facilmente comprimido em pastilhas;
- apresenta valor de energia de combustão certificado.

O valor certificado da energia mássica de combustão é de $26434 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, sob as seguintes condições de bomba:

- a reação de combustão ocorre aos 298,15 K;
- a amostra 39j é queimada em oxigénio puro, à pressão de 3,0 MPa e à temperatura de 298,15 K, numa bomba de volume constante;
- as massas, expressas em gramas, de amostra queimada e de água desionizada introduzida no interior da bomba são iguais ao triplo do volume da bomba, expressos em dm^3 .

Caso as condições de determinada experiência não sejam as referidas, o valor da energia mássica de combustão deve ser multiplicado pelo fator de correção f:

$$f = 1 + 10^{-6} [200(p - 3,0) + 42(m_{AB}/V - 3) + 30(m_{H_2O}/V - 3) - 45(T - 298,15)] \quad (3.12)$$

Onde:

p pressão de oxigénio inicial, em MPa;

m_{AB} massa do ácido benzoico, em gramas;

m_{H_2O} massa de água colocada no início do ensaio da combustão, em gramas;

V o volume da bomba, em dm^3 ;

T temperatura absoluta no qual ocorre a reação.

Para esta equação, o erro máximo nos valores de f estará na ordem dos 15×10^{-6} , desde que se verifique as seguintes condições:

$$2,03 < p < 4,05 \text{ MPa}$$

$$2 < \frac{m_{AB}}{V} < 4 \text{ g/dm}^3$$

$$2 < \frac{m_{H_2O}}{V} < 4 \text{ g/dm}^3$$

$$293,15 < T < 303,15 \text{ K}$$

3.6. Fundamentos da técnica

3.6.1. Determinação de ΔT_{ad}

Como já foi referido no ponto 3.3., a resposta de uma experiência de combustão, num calorímetro isoperibol, traduz-se por uma curva de registos de temperatura em função do tempo, conforme a apresentada na figura 3.4.

As variações da temperatura observadas no período inicial e período final são consequência, fundamentalmente, do calor proveniente da agitação e da transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o tanque cilíndrico. A rápida variação de temperatura observada no período principal, quando se efetua a ignição, deve-se à reação de combustão exotérmica, mas não exclusivamente, pois, também, estão envolvidos contribuições de calor provenientes dos diversos efeitos apontados no período inicial e final. Por esse motivo, a variação da temperatura deve ser corrigida, $\Delta T_{corr.}$, cuja expressão é:

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T_{corr.} \quad (3.13)$$

Foram desenvolvidos inúmeros procedimentos de modo a calcular ΔT_{ad} , sendo que o mais utilizado é o método de Regnault-Pfaundler.

Em calorímetros isoperibol, a transferência de calor entre o vaso calorimétrico e o tanque cilíndrico obedece à lei de arrefecimento de Newton. Neste caso, a variação da temperatura no tempo durante os períodos inicial e final, g , é dada por:

$$g = \frac{dT}{dt} = u + k(T_j - T) \quad (3.14)$$

Onde,

T temperatura do vaso calorímetro num dado instante t ;

T_j temperatura do tanque cilíndrico;

k constante de arrefecimento;

u soma de todas as constantes dos efeitos secundários, provenientes da agitação, entre outros.

Quando $T = T_\infty$, $\frac{dT}{dt} = 0$, pode-se obter uma outra expressão equivalente à anterior, ou seja:

$$T_j = T_\infty - \frac{u}{k} \quad (3.15)$$

Os valores de u e k , ou T_{∞} e k , podem ser determinadas através dos declives dos períodos inicial e final. Então se g_i e g_f representam os valores de $\frac{dT}{dt}$, às temperaturas médias, T_{mi} e T_{mf} , dos respetivos períodos, obtemos a constante de arrefecimento do calorímetro:

$$k = \frac{g_i - g_f}{T_{mf} - T_{mi}} \quad (3.16)$$

Pode-se, ainda, obter uma terceira expressão para $\frac{dT}{dt}$ que não envolva u , T_j ou T_{∞} , ao combinar a expressão 3.14 com

$$g_f = u + k(T_j - T_{mf}) \quad (3.17)$$

dando origem a

$$\frac{dT}{dt} = g_f + k(T_{mf} - T) \quad (3.18)$$

A correção, $\Delta T_{corr.}$, que deve ser adicionada ao aumento de temperatura observado, de modo a eliminar o efeito do calor proveniente da agitação e de fugas térmicas, pode ser obtido através da integração de qualquer uma das seguintes equações:

$$\Delta T_{corr.} = -u(t_f - t_i) - k \int_{t_i}^{t_f} (T_j - T) dt = -[u + k(T_j - T_{mp})](t_f - t_i) \quad (3.19)$$

$$\Delta T_{corr.} = -k \int_{t_i}^{t_f} (T_{\infty} - T) dt = -k(T_{\infty} - T_{mp})(t_f - t_i) \quad (3.20)$$

$$\Delta T_{corr.} = -g_f(t_f - t_i) - k \int_{t_i}^{t_f} (T_{mf} - T) dt = -[g_f + k(T_{mf} - T_{mp})](t_f - t_i) \quad (3.21)$$

Onde:

T_{mp} temperatura média do declive do período principal.

Como ainda não foi desenvolvida uma expressão que relacione a temperatura em função do tempo no período principal, T_{mp} deve ser determinado através de uma integração numérica ou gráfica. O método Regnault-Pfaundler pode ser utilizado quando são medidos n registos de temperaturas, T_n , a intervalos de tempos iguais, Δt . A temperatura média, é então traduzida por:

$$T_{mp} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_n + \frac{T_i - T_f}{2} \right\} \frac{\Delta t}{t_f - t_i} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_n + \frac{T_i - T_f}{2} \right\} \frac{1}{n-1} \quad (3.22)$$

A recolha de dados e a determinação de ΔT_{ad} são feitos, como já foi referido, através de um programa computacional denominado por Labtermo^[6].

3.6.2. Correções para o estado padrão

Foi realizada a correção de entalpia interna medida nas condições de bomba para condições padrão, usando o procedimento vulgarmente designado por Correções de Washburn^[8]. Através do ciclo termoquímico representado no esquema 3.1, é possível entender o princípio deste método, no qual, para uma determinada temperatura de referência T ($T = 298,15K$), pode-se estabelecer a expressão de $\Delta_c U_m^\circ$, que se traduz por:

$$\Delta_c U_m^\circ = \Delta U(PBI) + [\Delta U_f(\text{corr.}) - \Delta U_i(\text{corr.})] \quad (3.23)$$

Na qual,

$$\Delta U_\Sigma = [\Delta U_f(\text{corr.}) - \Delta U_i(\text{corr.})] \quad (3.24)$$

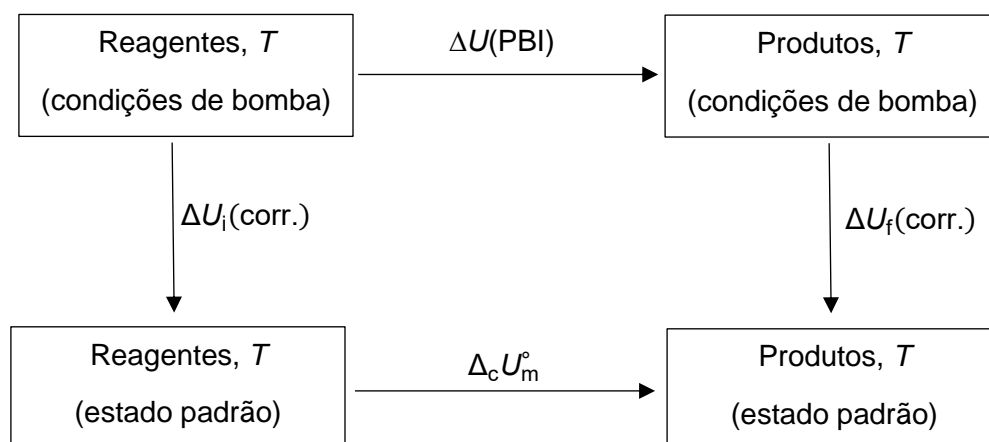
Onde

$\Delta U(PBI)$ variação de energia no processo de bomba isotérmico;

$\Delta U_f(\text{corr.})$ variação de energia dos conteúdos da bomba, entre o estado final real e o estado padrão;

$\Delta U_i(\text{corr.})$ variação de energia dos conteúdos da bomba, entre o estado inicial real e o estado padrão;

ΔU_Σ correção de energia interna para o estado padrão.



Esquema 3.1 – Ciclo termoquímico para aplicação das correções de Washburn.

Estes termos de correção surgem devido às seguintes contribuições energéticas:

- energia de vaporização de água colocada na bomba para saturar a fase gasosa, antes da combustão;
- energias de compressão do conteúdo da bomba antes da combustão, da energia de dissolução dos gases na fase líquida, antes da combustão;
- energias de remoção do dióxido de carbono gasosa, e do azoto e oxigénio gasosos da fase líquida, depois da combustão;
- energia de descompressão das fases líquida e gasosa presentes no final da combustão;
- energia de diluição da fase líquida até se obter uma solução de ácido nítrico com uma concentração de aproximadamente $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.7. Tratamento de resultados

3.7.1. Variação de energia no processo de bomba isotérmico

A expressão da variação de energia no processo de bomba isotérmico, $\Delta U(\text{PBI})$, à temperatura de referência de 298,15 K, traduz-se por:

$$\Delta U(\text{PBI}) = - [\epsilon_{\text{cal.}} + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \times c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \Delta T_{\text{ad}} + \epsilon_{\text{ci}}(T_i - 298,15) + \epsilon_{\text{cf}}(298,15 - T_i - \Delta T_{\text{ad}}) \quad (3.25)$$

Onde,

$\epsilon_{\text{cal.}}$	equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia;
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	desvio de massa de água adicionada ao calorímetro, da massa utilizada na determinação de $\epsilon_{\text{cal.}}$;
$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$	capacidade calorífica mássica, a pressão constante, da água no estado líquido;
ΔT_{ad}	variação de temperatura corrigida, para condições de adiabaticidade;
ϵ_{ci}	equivalente energético dos conteúdos da bomba no estado inicial;
ϵ_{cf}	equivalente energético dos conteúdos da bomba no estado final.

3.7.2. Energias de formação e de combustão de reações secundárias

3.7.2.1. Energia de formação da solução de ácido nítrico

A energia de formação da solução de ácido nítrico, ΔU_{HNO_3} , é expressa por:

$$\Delta U_{\text{HNO}_3} = \Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3) \times n(\text{HNO}_3) \quad (3.26)$$

onde,

$\Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3)$	energia molar de formação padrão de uma solução de HNO_3 0,1 mol·dm ⁻³ , cujo valor é de -59,7 kJ·mol ⁻¹ [9];
$n(\text{HNO}_3)$	quantidade de substância do ácido nítrico, determinada por titulação ácido-base.

3.7.2.2. Energia de combustão do fio de algodão

A energia de combustão do fio de algodão, ΔU_{alg} , usado para queimar a amostra é calculada por:

$$\Delta U_{\text{alg}} = m_{\text{alg}} \times \Delta_c u^\circ(\text{alg}) \quad (3.27)$$

Onde,

m_{alg} massa de algodão utilizada;

$\Delta_c u^\circ(\text{alg})$ energia mássica de combustão padrão do algodão, cujo valor é - 16240 J·g⁻¹ [10].

3.7.2.3. Energia de combustão do carbono

A energia de combustão do carbono, ΔU_{carb} , formado por combustão incompleta é calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta U_{\text{carb}} = m_{\text{carb}} \times \Delta_c u^\circ(\text{carb}) \quad (3.28)$$

Onde,

m_{carb} massa de carbono formada;

$\Delta_c u^\circ(\text{carb})$ energia mássica de combustão padrão do carbono, cujo valor é de -33 kJ·g⁻¹ [10].

3.7.2.4. Energia de combustão do saco de melinex (auxiliar de combustão)

A energia de combustão do saco de melinex, ΔU_{mel} , usado para colocar as amostras é calculada por:

$$\Delta U_{\text{mel}} = m_{\text{mel}} \times \Delta_c u^\circ(\text{mel}) \quad (3.29)$$

onde,

m_{mel} massa do saco de melinex utilizado;

$\Delta_c u^\circ(\text{mel})$ energia mássica de combustão padrão do saco de melinex, cujo valor é de -22902 ± 5 J·g⁻¹ [11].

3.7.2.5. Energia de ignição

A energia de ignição, ΔU_{ign} , é determinada a partir da variação de potencial provocada pela descarga de um condensador, sendo o seu valor calculado através da expressão:

$$\Delta U_{\text{ign}} = -\frac{1}{2} C (V_f^2 - V_i^2) \quad (3.30)$$

Onde,

C capacidade do condensador ($C = 1400 \times 10^{-6} \text{ F}$);

V_f voltagem registada após a ignição;

V_i voltagem registada antes da ignição.

3.7.3. Energia mássica de combustão padrão

Para cada ensaio, as correções efetuadas permitem o cálculo da energia mássica de combustão padrão do composto, $\Delta_c u^\circ$. A expressão (3.33.) permite determinar o valor de $\Delta_c u^\circ$ para ensaios realizados no calorímetro de combustão de bomba estática.

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U(\text{PBI}) - \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{ign}} - \Delta U_\Sigma - \Delta U_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{mel}} + \Delta U_{\text{carb}}}{m_{\text{comp}}} \quad (3.31)$$

Onde,

$\Delta U(\text{PBI})$ energia de combustão no processo de bomba isotérmico;

ΔU_{HNO_3} formação da solução de ácido nítrico;

ΔU_{ign} energia de ignição;

ΔU_Σ correções de energia interna para o estado padrão;

ΔU_{alg} energia de combustão do fio de algodão;

ΔU_{mel} energia de combustão do saco de melinex;

ΔU_{carb} energia de combustão do carbono;

m_{comp} massa do composto calculada através da massa de dióxido de carbono obtida através da recolha.

3.7.4. Entalpia molar de combustão padrão

É possível calcular a entalpia molar de combustão padrão do composto, $\Delta_c H_m^\circ$, pela seguinte expressão:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta n RT \quad (3.32)$$

Onde,

$\Delta_c U_m^\circ$ variação de energia interna molar padrão do composto;

Δn variação da quantidade de substância, na fase gasosa, na reação de combustão;

R constante dos gases;

T temperatura de referência.

3.7.5. Entalpia molar de formação padrão

A entalpia molar de formação padrão do composto em estudo, $\Delta_f H_m^\circ(C_a H_b O_c N_d, cr/l)$, é calculada, através da aplicação da Lei de Hess, pela equação:

$$\Delta_f H_m^\circ(C_a H_b O_c N_d, cr/l) = a \Delta_f H_m^\circ(CO_2, g) + \frac{b}{2} \Delta_f H_m^\circ(H_2O, l) - \Delta_c H_m^\circ \quad (3.33)$$

Sabendo que,

$$\Delta_f H_m^\circ(CO_2, g) = -393,51 \pm 0,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [12]$$

$$\Delta_f H_m^\circ(H_2O, l) = -285,83 \pm 0,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [12]$$

3.7.6. Incertezas

O intervalo de incerteza associado aos valores de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ$, é igual ao desvio padrão da média (\bar{x}), de um conjunto n de determinações x_i , de acordo com (3.36):

$$\sigma(\Delta_c u^\circ) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.34)$$

As variâncias estimadas associadas aos valores da energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^\circ(l)$, da entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ(l)$, e da entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ(l)$, são calculadas através das seguintes expressões.

$$\frac{\sigma(\Delta_c U_m^\circ)}{\Delta_c U_m^\circ} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{AB}}{AB}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\epsilon_{cal}}}{\epsilon_{cal}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{mel}}{\Delta_c U^\circ(mel)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c U^\circ}}{\Delta_c U^\circ}\right)^2} \quad (3.35)$$

$$\sigma(\Delta_c H_m^\circ) = \sigma(\Delta_c U_m^\circ) \quad (3.36)$$

$$\sigma(\Delta_f H_m^\circ) = \sqrt{\left(a\sigma_{\Delta_{CO_2}}\right)^2 + \left(\frac{b}{2}\sigma_{\Delta_{H_2O}}\right)^2 + \sigma(\Delta_c U_m^\circ)^2} \quad (3.37)$$

De notar, que para obter uma incerteza com um grau de confiança de 95%, é utilizado um fator de expansão, que por convenção é igual a dois. Este fator é por sua vez multiplicado pela variância estimada de cada um dos parâmetros.

3.8. Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos para os compostos estudados, nas tabelas 3.1 a 3.5.

O valor do equivalente energético, ε_{cal} , do calorímetro utilizado foi de $15551,2 \pm 1,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Os termos utilizados em cada uma das tabelas têm os seguintes significados:

$m_{\text{CO}_2, \text{ total}}$	massa de dióxido de carbono, recolhida da bomba, no fim de cada ensaio;
m_{composto}	massa de composto sujeita a combustão; m (algodão) é a massa corrigida de algodão;
m_{alg}	massa de algodão;
m_{mel}	massa de melinex;
m_{carb}	massa de carbono formado durante o ensaio de combustão;
ΔT_{ad}	variação de temperatura em condições adiabáticas;
ε_f	capacidade calorífica da bomba no fim da experiência;
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	desvio da massa de água adicionada ao calorímetro de 2900,0 g;
$\Delta U(\text{PBI})$	variação de energia do processo de bomba isotérmico;
ΔU_{carb}	energia do carbono formado presente no cadinho durante a combustão;
ΔU_{mel}	energia de combustão de melinex;
ΔU_{alg}	energia de combustão do algodão;
ΔU_{HNO_3}	energia de correção para a formação de ácido nítrico;
ΔU_{ign}	energia elétrica utilizada na ignição;
ΔU_{Σ}	correção de energia interna para o estado padrão;
$\Delta_c u^0$	energia mássica de combustão padrão;

% CO₂ percentagem de dióxido de carbono.

Os valores das energias de combustão padrão dos compostos estudados foram calculados com base na quantidade de composto queimado, a qual é determinada a partir da quantidade de CO₂ formado.

No estudo da *N*-(2-aminoetil)morfolina, ao contrário dos outros compostos, é apresentada uma tabela com apenas quatro experiências, porque apesar de se ter realizado vários ensaios, nalguns destes a queima do composto foi incompleta.

Na tabela 3.5 são apresentadas as energias e entalpias molares de combustão padrão, e as entalpias molares de formação padrão, no estado líquido, dos compostos estudados, a $T = 298,15 \text{ K}$.

Tabela 3.1 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$) de *N*-(2-aminoetil)morfolina, a 298,15 K.

Experiências	1	2	3	4
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	1,48867	1,08498	1,37657	1,29877
$m_{\text{composto}} / \text{g}$	0,62167	0,41958	0,56379	0,52850
$m_{\text{alg}} / \text{g}$	0,00292	0,00240	0,00264	0,00304
$m_{\text{mel}} / \text{g}$	0,09755	0,10046	0,09989	0,09690
$m_{\text{carb}} / \text{g}$	0,00010	0	0	0
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,42820	1,01589	1,31221	1,23490
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15,34	14,61	15,16	15,01
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1,6	0	0,4	0,6
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	22241,69	15813,15	20428,53	19225,81
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	3,30	0	0	0
$\Delta U_{\text{mel}} / \text{J}$	2233,99	2300,69	2287,67	2219,14
$\Delta U_{\text{alg}} / \text{J}$	47,42	38,98	42,87	49,37
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	61,46	42,84	49,94	52,69
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1,19	1,20	1,20	1,20
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	10,76	7,62	9,84	9,28
$-\Delta_c U^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	31994,74	31988,70	31992,43	31966,19
% CO ₂	97,191	98,470	98,547	97,374
$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle = (31985,5 \pm 6,6) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ }^a$				

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 4 ensaios.

Tabela 3.2 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) de *N*-(3-aminopropil)-morfolina, a 298,15 K.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	1,21614	1,19695	1,16505	1,31954	1,20950	1,27807
$m_{\text{composto}} / \text{g}$	0,46323	0,45374	0,43722	0,51066	0,45838	0,49114
$m_{\text{alg}} / \text{g}$	0,00239	0,00213	0,00227	0,00199	0,00222	0,00240
$m_{\text{mel}} / \text{g}$	0,09726	0,09839	0,09929	0,09901	0,09900	0,09826
$m_{\text{carb}} / \text{g}$	0	0,00030	0	0,00035	0	0
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,14026	1,12096	1,08649	1,24251	1,13303	1,20220
$\varepsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14,81	14,78	14,71	14,98	14,77	14,94
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0,6	-1,4	-0,9	-0,7	0,2	-0,9
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	17752,16	17442,27	16908,11	19337,50	17637,66	18709,09
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0	9,90	0	11,55	0	0
$\Delta U_{\text{mel}} / \text{J}$	2227,36	2253,41	2273,97	2267,57	2267,34	2250,44
$\Delta U_{\text{alg}} / \text{J}$	38,81	34,59	36,86	32,32	36,05	38,98
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	43,12	42,21	42,51	46,81	45,96	42,21
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1,19	1,19	1,20	1,21	1,20	1,19
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	8,12	7,99	7,76	8,85	8,08	8,59
$-\Delta_c U^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	33317,27	33307,15	33268,87	33275,14	33332,67	33325,89
% CO ₂	99,567	99,685	99,637	99,694	99,171	99,561
$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle = (33305 \pm 11) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 3.3 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$) de *N*-etilmorfolina, a 298,15 K.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	1,17972	0,95338	1,20530	1,21422	1,09061	1,18227
$m_{\text{composto}} / \text{g}$	0,41191	0,31583	0,42219	0,42626	0,38297	0,42222
$m_{\text{alg}} / \text{g}$	0,00268	0,00221	0,00200	0,00237	0,00219	0,00233
$m_{\text{mel}} / \text{g}$	0,10087	0,10015	0,10222	0,10178	0,09127	0,09191
$m_{\text{carb}} / \text{g}$	0	0,00100	0	0	0	0
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,06997	0,85399	1,09519	1,10430	0,99248	1,08065
$\varepsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14,69	14,32	14,72	14,71	14,50	14,72
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1,3	-1,8	0,7	1,0	0,7	0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	16660,86	13286,37	17050,85	17194,05	15451,55	16821,31
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0	33,00	0	0	0	0
$\Delta U_{\text{mel}} / \text{J}$	2310,06	2293,61	2341,13	2331,08	2090,29	2104,91
$\Delta U_{\text{alg}} / \text{J}$	43,52	35,89	32,48	38,49	35,57	37,84
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	32,90	26,73	34,29	38,77	37,68	32,90
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	7,26	5,88	7,42	7,48	6,60	7,23
$-\Delta_c U^\circ / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	34633,57	34689,73	34662,89	34666,72	34676,93	34667,33
% CO ₂	99,784	99,866	99,770	99,212	99,697	99,670
$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle = (34666,2 \pm 7,6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 3.4 – Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^\circ = 0,1$ MPa) de *N*-cianomorfolina, a 298,15 K.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	1,33970	1,35667	1,36933	1,30946	1,30781	1,28708
$m_{\text{composto}} / \text{g}$	0,57261	0,57874	0,58938	0,56012	0,55696	0,54723
$m_{\text{alg}} / \text{g}$	0,00213	0,00197	0,00217	0,00226	0,00213	0,00246
$m_{\text{mel}} / \text{g}$	0,09281	0,09507	0,09134	0,09053	0,09229	0,09134
$m_{\text{carb}} / \text{g}$	0	0	0	0,00020	0	0
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1,15048	1,16481	1,17566	1,12236	1,12027	1,10410
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	14,48	14,48	14,50	14,43	14,43	14,38
$\Delta m (\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0,5	-0,5	0,4	-0,3	0,0	0,2
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	17910,41	18128,62	18301,94	17468,83	17437,71	17186,88
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0	0	0	6,60	0	0
$\Delta U_{\text{mel}} / \text{J}$	2125,48	2177,33	2091,89	2073,39	2113,60	2091,89
$\Delta U_{\text{alg}} / \text{J}$	34,59	31,99	35,24	36,70	34,59	39,95
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	55,15	57,39	57,51	55,40	54,73	55,94
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	11,87	12,00	12,12	11,54	11,53	11,32
$-\Delta_c U^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	27387,09	27384,86	27323,59	27310,58	27330,63	27386,27
% CO ₂	99,200	99,280	99,403	99,447	99,369	99,287
$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle = (27354 \pm 15) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$						

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 6 ensaios.

Tabela 3.5 - Energias e entalpias molares de combustão padrão, e entalpias molares de formação padrão, no estado líquido, dos compostos estudados, a $T = 298,15 \text{ K}$.

Composto	$\Delta_c U_m^\circ (\text{l})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H_m^\circ (\text{l})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ (\text{l})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>N</i> -(2-aminoetil)morfolina	$-4164,2 \pm 3,5^a$	$-4169,1 \pm 3,5^a$	$-192,8 \pm 3,6^a$
<i>N</i> -(3-aminopropil)morfolina	$-4803,1 \pm 4,5^b$	$-4809,3 \pm 4,5^b$	$-231,9 \pm 4,6^b$
<i>N</i> -etilmorfolina	$-3992,6 \pm 2,8^b$	$-3998,2 \pm 2,8^b$	$-220,8 \pm 2,9^b$
<i>N</i> -cianomorfolina	$-3067,2 \pm 4,5^b$	$-3068,4 \pm 4,5^b$	$-42,5 \pm 4,5^b$

^a A incerteza associada corresponde a 3,182 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

^b A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

3.9. Referências

- [1] Gundry, H. A.; Harrop, D.; Head, A. J.; Lewis, G. B.; J. Chem. Thermodyn., 1969, 1, 321-332.
- [2] Ribeiro da Silva, M. D. M. C; Santos, L. M. N. B. F.; Silva, A. L. R.; Fernandes, Ó. Acree Jr., W. E.; J. Chem. Thermodyn., 2003, 35, 1093-1100.
- [3] Ribeiro da Silva, M. A. V; Ribeiro da Silva, M. D. M. C; Pilcher, G.; Rev. Port. Quím., 1984, 26, 163-172.
- [4] Freitas, V. L. S., Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2007.
- [5] Silva, A. L. R., Freitas, V. L. S., Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2015.
- [6] Santos, L. M. N. B. F.; Silva, M. T.; Schröder, B.; Gomes, L.; J. Therm. Anal. Calorim., 2007, 89, 175–180.
- [7] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard; NBS: WA, 1995.
- [8] Hubbard, W. N.; Scott, D. W.; Waddington, G.; Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956, 1, capítulo 5.
- [9] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nuttall, R. L.; J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, 11, supplement no. 2.
- [10] Coops, J.; Jessup, R. S.; Van Nes, K.; Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956, 1, capítulo 3.
- [11] Skinner, H. A.; Snelson, A.; Trans. Faraday Soc. 1960, 56, 1776-1783.
- [12] Codata, J. Chem. Thermodyn., 1978, 10, 903-906.

4. Microcalorimetria Calvet

4.1. Introdução

Para determinar as entalpias de vaporização dos compostos estudados utilizou-se um microcalorímetro Calvet de altas temperaturas adaptado para poder ser efetuado este tipo de estudos.

Dedicado ao desenvolvimento de calorímetros, Tian tirou vantagem do princípio da condução de calor, ao colocar múltiplos termopares ligados à célula termoeletrica, constituindo a pilha calorimétrica com uma elevada condutividade térmica e sensibilidade. Estas têm a função de medir as trocas de calor entre o forno e a célula da amostra e compensar as variações de energia na célula. Mais tarde, Calvet desenvolveu um calorímetro de duas células gêmeas, através de dois sistemas de Tian idênticos colocados no mesmo termostato, que fornece uma compensação efetiva para efeitos de calor irregulares. Por fim, Skinner introduziu a técnica de microcalorimetria Calvet de altas-temperaturas método “drop” para determinar entalpias de sublimação de compostos, apresentando os resultados uma precisão de $\pm 5\%$ ^[1]. Esta técnica foi adaptada para o estudo de vaporização de compostos por Ribeiro da Silva et al.^[2]

A técnica de microcalorimetria Calvet de altas-temperaturas para a determinação de entalpias de sublimação/vaporização baseia-se no lançamento de dois tubos capilares de vidro, de massas idênticas, em simultâneo, um contendo a amostra e o outro vazio, na zona quente do calorímetro, ou seja, no bloco calorimétrico. Assim que a amostra atinge a estabilidade térmica, é efetuada a evacuação do sistema, e a amostra será vaporizada.

4.2. Componentes do sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico usado^[3], apresentado na figura 4.1, é essencialmente constituído pelo bloco calorimétrico, sistema de vácuo e células calorimétricas. Apresenta uma sensibilidade de $3 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$ e dispõe de 496 termopares (Pt-Pt/Rh) agrupados em 16 camadas, possuindo cada unidade 31 termopares, com ligações alternadas entre as cavidades das células e o bloco isotérmico do calorímetro.

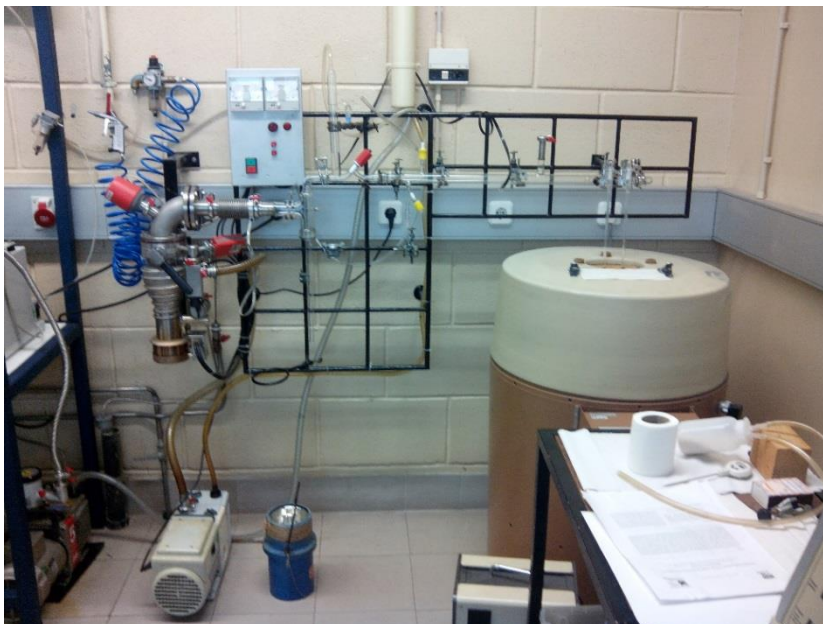


Figura 4.1 – Vista global do microcalorímetro Calvet e seus periféricos.

O bloco calorimétrico do microcalorímetro Calvet, (modelo comercial, Setaram HT1000D) representado na figura 4.2, é revestido por material cerâmico. O bloco isotérmico, de elevada capacidade calorífica, possui duas cavidades localizadas no centro do bloco e onde são introduzidas as células calorimétricas. Numa delas irá decorrer o processo em estudo e a outra servirá como célula referência.

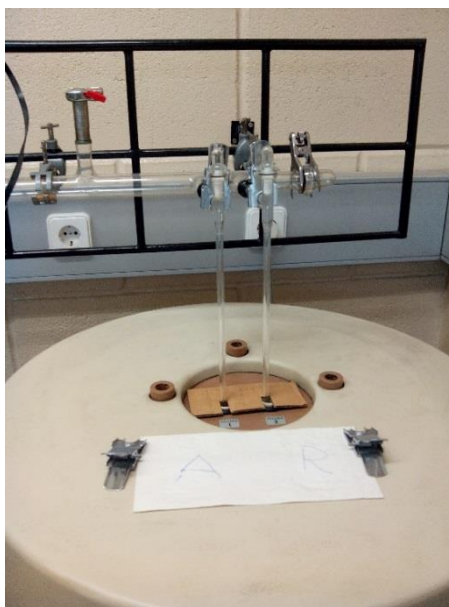


Figura 4.2 – Imagem de pormenor das células calorimétricas no bloco calorimétrico.

O sistema de vácuo, representado na figura 4.3, é constituído por duas bombas de vácuo, a rotativa e a difusora, e ainda uma linha em vidro que permite a ligação das bombas às células calorimétricas. A bomba rotativa é utilizada para criar uma pré-

evacuação do sistema, reforçada pela ação da bomba difusora, para criar um vázio mais eficaz. A linha de vidro ou linha de vácuo, possui um conjunto de válvulas que permitem controlar a admissão de ar ao sistema, e uma “trap” que é imersa em azoto líquido, durante as experiências, de modo a evitar que vapores, provenientes da amostra presente na respetiva célula, atinjam as bombas e as danifiquem.

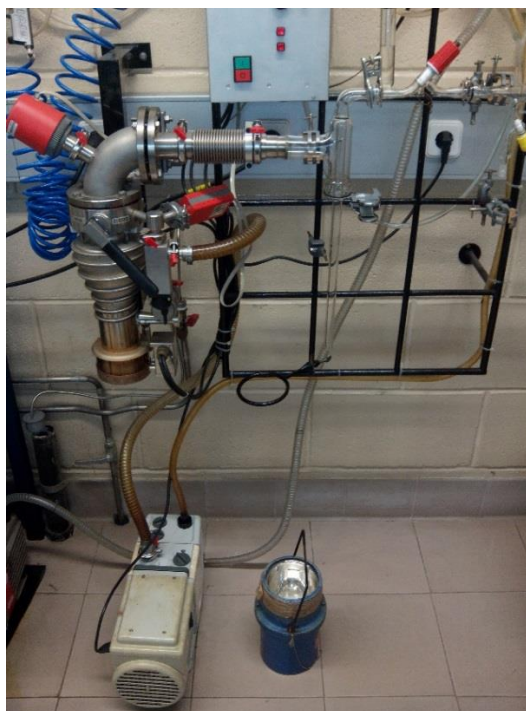


Figura 4.3 – Imagem das bombas rotativa e difusora, bem como de válvula para fecho da linha de vidro.

A este sistema estão ainda associados dois manómetros, o manómetro de Pirani, que é utilizado para medir o vácuo durante o pré-evacuamento, e o manómetro de Penning, que é utilizado para medir o vácuo do sistema durante o processo de vaporização.

As células calorimétricas são feitas de vidro pirex e encontram-se no interior de um cilindro idêntico construído em Kanthal, prolongando-se para o exterior de forma a conectar a linha do vácuo e as células no bloco calorimétrico (figura 4.4). Existem tubos de vidro no interior do prolongamento de cada célula que podem ser facilmente removidos e limpos, sem perturbar o equilíbrio térmico das células, permitindo desse modo repetir as medições sem remover as células da zona quente.

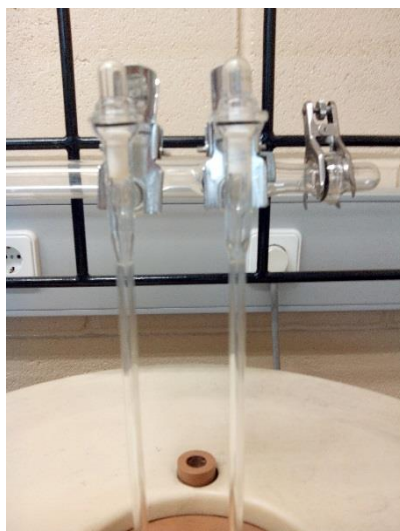


Figura 4.4 – Visão detalhada dos tubos de prolongamento das células calorimétricas, através os quais são lançados os capilares.

As variações de energia nas células vão ser “transmitidas” para o bloco calorimétrico através das termopilhas, formadas pelos conjuntos de termopares. A possível influência de flutuações de temperatura do bloco é eliminada, uma vez que as duas células, a de amostra e a de referência, estão ligadas em oposição, para além de que qualquer variação de temperatura do bloco influencia as duas de igual modo.

A aquisição e análise de dados é feita por interface com um computador, através do programa Setsoft^[4].

4.3. Procedimento experimental

Para determinar as entalpias de vaporização, utilizando este método, é necessária uma preparação prévia dos tubos capilares de vidro, a partir de tubos capilares de maior comprimento, e selecionar aqueles que têm massa num intervalo entre 20 a 25 mg, cujo valor é determinado numa microbalança com uma resolução de $\pm 0.1 \mu\text{g}$. Em cada par de tubos preparados, vai-se introduzir cerca de 5 mg do composto em estudo, num dos tubos. É, também, necessário ligar as bombas de vácuo, ou seja, a bomba rotativa e a bomba difusora, e, ainda, colocar azoto líquido de modo a envolver a “trap”. Quando o sistema estiver termicamente estabilizado, lançam-se, simultaneamente, os capilares nas duas células calorimétricas para o bloco calorimétrico, programado para uma dada temperatura, e quando a amostra atinge a termoestabilidade, procede-se à evacuação do sistema de modo a vaporizar a amostra. Procede-se ao traçado da curva de fluxo de calor ao longo do tempo durante a vaporização do composto, interrompendo-se a aquisição de dados quando o processo

está completo. O termograma típico está apresentado na figura 4.5, sendo o primeiro pico associado ao aquecimento dos capilares e da amostra, e o segundo à vaporização da amostra.

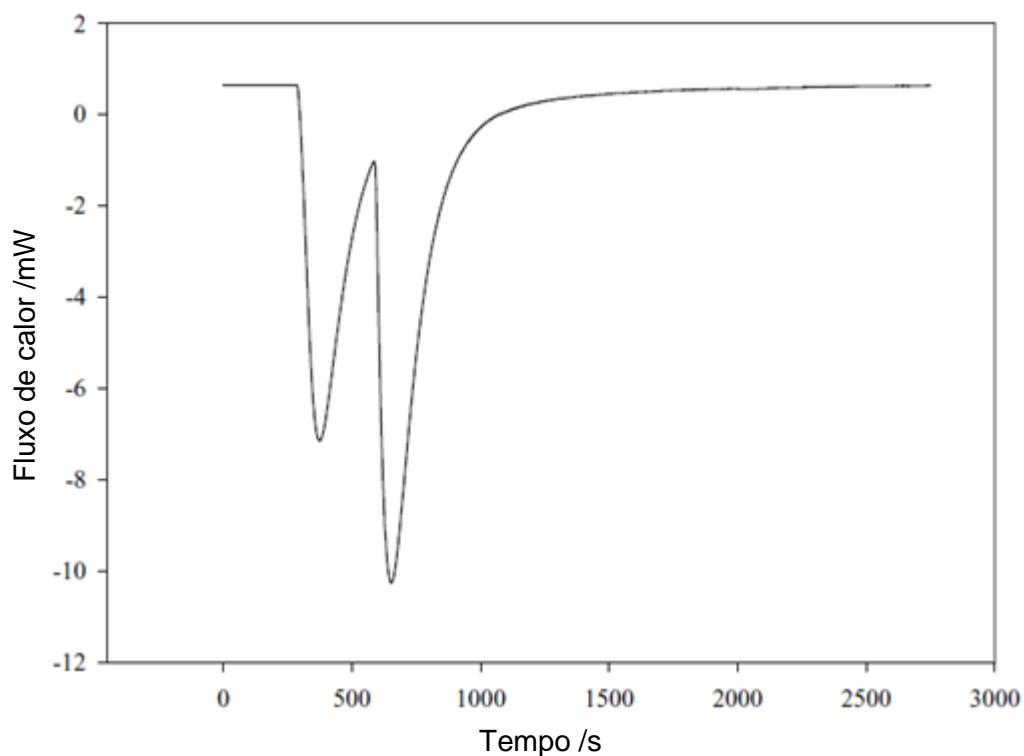


Figura 4.5 – Termograma típico de um ensaio de vaporização.

A área limitada pela curva do termograma vai ser proporcional ao fluxo total de calor entre as células calorimétricas e o calorímetro, obtendo-se deste modo a quantidade de calor total envolvida no processo de vaporização, à temperatura da experiência.

4.4. Tratamento de resultados

Integrando a área do termograma, é possível determinar a energia envolvida no processo, $\Delta_{l, 298,15 K}^{g, T} H_m$, através da equação 4.1.

$$\Delta_{l, 298,15 K}^{g, T} H_m = \frac{[K_{cal} \times (A + \Delta H_{brancos})] \times M}{m_{comp}} \quad (4.1)$$

Em que,

K_{cal} correção à constante de calibração do microcalorímetro (ver ponto 4.5);

A área do termograma, convertida em unidades de energia;

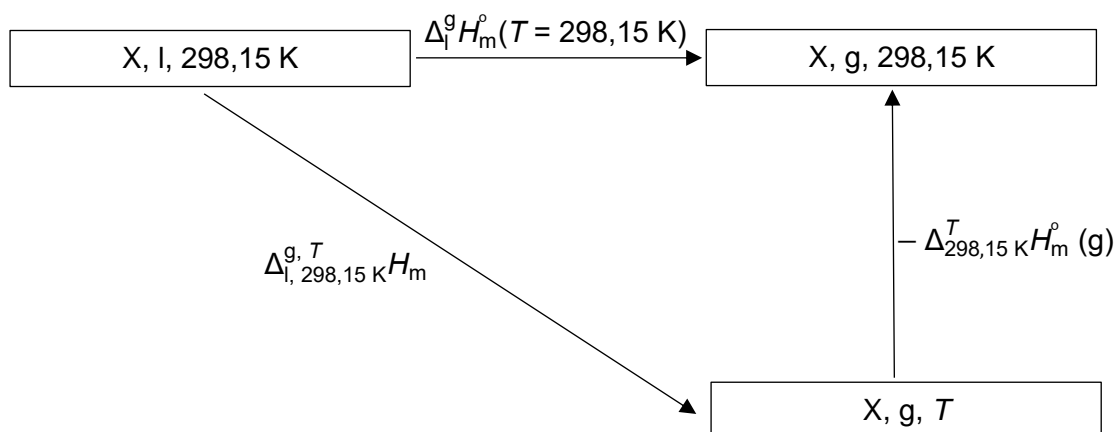
M massa molar da amostra;

m_{comp} massa de amostra do composto;

$\Delta H_{brancos}$ correção energética relativa à queda e aquecimento dos capilares.

Considerando o ciclo termoquímico apresentado no esquema 4.1, as entalpias molares de vaporização padrão, à temperatura 298,15 K, $\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 K)$, foram obtidos através da equação (4.2):

$$\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 K) = \Delta_{l, 298,15 K}^{g, T} H_m - \Delta_{298,15 K}^T H_m^\circ(g) \quad (4.2)$$



Esquema 4.1 - Ciclo termoquímico para o cálculo de entalpias de vaporização padrão, a $T = 298,15 K$.

Os valores das entalpias de vaporização observadas, $\Delta_{l, 298,15\text{ K}}^{g, T} H_m$, foram, então, ajustados à temperatura de 298,15 K, utilizando a seguinte equação:

$$\Delta_{298,15\text{ K}}^T H_m^o(g) = \int_{298,15\text{ K}}^T C_p^o(g) dT \quad (4.3)$$

Para os diferentes compostos, a capacidade calorífica molar em fase gasosa foi determinada a partir da termodinâmica estatística, usando as frequências vibracionais (escaladas por um fator de $0,960 \pm 0,022$)^[5] calculadas através do método B3LYP com a base 6-31G(d). Seguem-se as expressões das capacidades caloríficas em fase gasosa, em função da temperatura, para cada composto (expressão 4.4 a 4.7).

N-(2-aminoetil)morfolina

$$C_p^o(g) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -8,90174 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 8,83666 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + \\ + 2,27894 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 37,0797 \quad (4.4)$$

N-(3-aminoetil)morfolina

$$C_p^o(g) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1,04039 \times 10^{-6} (T / \text{K})^3 + 1,05201 \times 10^{-3} (T / \text{K})^2 + \\ + 2,33197 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 43,7049 \quad (4.5)$$

N-etilmorfolina:

$$C_p^o(g) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -6,59044 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 6,69411 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + \\ + 2,34700 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 30,3561 \quad (4.6)$$

N-cianomorfolina

$$C_p^o(g) / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -4,95121 \times 10^{-7} (T / \text{K})^3 + 4,36871 \times 10^{-4} (T / \text{K})^2 + \\ + 2,31377 \times 10^{-1} (T / \text{K}) + 27,9293 \quad (4.7)$$

4.5. Calibração e ensaios de branco

A calibração do microcalorímetro tem como função determinar a relação entre o calor envolvido no processo em estudo, Q , e a área limitada pela curva observada, A , no decurso do ensaio calorimétrico.

$$Q = K_{\text{cal}}^* A \quad (4.8)$$

Onde,

K_{cal}^* constante de calibração interna do microcalorímetro.

A área observada corresponde a todas as contribuições energéticas presentes durante a calibração, incluindo a energia da queda dos capilares, o aquecimento dos tubos capilares e da amostra, e a energia de vaporização da amostra.

A correção energética para a queda e aquecimento dos capilares, $\Delta H_{brancos}$, traduz-se pela seguinte equação^[6]:

$$\Delta H_{brancos} = 23,3 + (-0,716m_{tca} + 0,702m_{tcr} + 0,443)(T - T_{amb}) \quad (4.9)$$

Onde,

m_{tca} massa do tubo capilar da amostra;

m_{tcr} massa do tubo capilar de referência;

T temperatura selecionada para a zona quente do microcalorímetro;

T_{amb} temperatura ambiente.

Teoricamente, as contribuições energéticas relativamente à queda e aquecimento dos capilares seriam eliminadas, pelo fato de os capilares serem introduzidos em simultâneo. No entanto, a diferença mássica entre os dois capilares, e a diferença de sensibilidade das duas células, originam contribuições energéticas relativas à queda e aquecimento dos capilares, que devem ser consideradas. Nos ensaios de branco são lançados pares de tubos capilares vazios em ambas as células, registando-se o sinal energético resultante.

Como substâncias de referência para calibração foram utilizados o decano e o undecano, que são indicados pelo IUPAC como padrões termoquímicos.^[7] Os valores da entalpia molar de sublimação padrão destes calibrantes são:

$$\Delta_l^g H_m^\circ (\text{decano}, T = 298,15 \text{ K}) = 51,42 \pm 0,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [7]}$$

$$\Delta_l^g H_m^\circ (\text{undecano}, T = 298,15 \text{ K}) = 56,58 \pm 0,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [7]}$$

Em cada experiência de calibração, a variação de entalpia associada à transição de fase da amostra de substância de referência, para uma dada temperatura de trabalho, $\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m$, traduz-se pela expressão (4.10).

$$\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m = \frac{\Delta H_{corr} \cdot x M}{m_{comp}} \quad (4.10)$$

Onde,

ΔH_{corr} variação entálpica medida corrigida;

M massa molar do calibrante;

m_{comp} massa da substância de referência.

O valor da variação entálpica medida corrigida é calculado através da expressão 4.11.

$$\Delta H_{\text{corr}} = \Delta H_{\text{obs}} + \Delta H_{\text{brancos}} \quad (4.11)$$

O valor da entalpia de transição de fase do calibrante, à temperatura de 298,15 K, $\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K})$ é calculado a partir da subtração do valor de entalpia de transição de fase, $\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m$ obtido experimentalmente para o calibrante, e do termo de correção, $\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^\circ(\text{g})$.

$$\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K}) = \Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m - \Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^\circ(\text{g}) \quad (4.12)$$

O resultado obtido para $\Delta_l^g H_m^\circ(\text{calibrante}, T = 298,15 \text{ K})$ é comparado com o correspondente parâmetro descrito na literatura^[7].

Desta forma é possível determinar a constante de calibração através da expressão:

$$K_{\text{cal}} = \frac{\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m^\circ(\text{calibrante}, T = 298,15 \text{ K})}{\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K})} \quad (4.13)$$

4.6. Incertezas

A incerteza associada ao valor da entalpia molar de vaporização, a $T = 298,15 \text{ K}$, $\sigma(\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K}))$, é igual ao fator de expansão (retirado da tabela *t*-student para um grau de confiança de 95% para $n-1$ graus de liberdade) a multiplicar pela variância estimada.

$$\frac{\sigma(\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K}))}{\Delta_l^g H_m^\circ(T = 298,15 \text{ K})} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m^\circ)}{\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m^\circ}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^\circ(\text{g}))}{\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^\circ(\text{g})}\right)^2} \quad (4.14)$$

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.14)$$

$$\sigma(\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^\circ(\text{g})) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.15)$$

4.7. Resultados experimentais

Neste capítulo encontram-se apresentados os resultados experimentais obtidos, para as entalpias molares de vaporização dos compostos estudados, a 298,15 K, nas tabelas 4.1, 4.3, 4.5 e 4.6. As tabelas 4.2, 4.4 e 4.7 correspondem à calibração do sistema para cada uma das temperaturas a que cada composto foi estudado.

Os termos utilizados em cada uma das tabelas têm os seguintes significados:

m_{tca}	massa do tubo capilar da amostra;
m_{tcr}	massa do tubo capilar de referência;
m_{comp}	massa de amostra do composto;
T_{amb}	temperatura ambiente;
T	temperatura à que a experiência foi realizada;
ΔH_{obs}	variação entálpica medida para o processo de transição de fase, obtida através da integração do termograma obtido em cada ensaio experimental;
$\Delta H_{\text{brancos}}$	correção energética para a queda e aquecimento dos capilares;
$\Delta H_{\text{corr.}}$	variação entálpica medida corrigida;
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}$	entalpia molar de vaporização padrão;
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})$	termo entálpico de correção, obtido a partir das capacidades caloríficas molares dos compostos em fase gasosa, usando as frequências vibracionais (escaladas por um fator de $0,960 \pm 0,022$) calculadas através do método B3LYP com a base 6-31G(d);
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K})$	entalpia molar de vaporização a $T = 298,15 \text{ K}$;
K_{cal}	constante de calibração.

Tabela 4.1 - Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-(2-aminoetil)morfolina por microcalorimetria Calvet.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	21,7838	20,6904	21,2508	21,5321	21,5341	25,2981
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	21,9222	20,6982	21,2679	21,5412	21,5413	25,2409
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	4,3834	4,1026	4,5469	4,9403	4,9461	7,2312
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	296,8	298,3	294,7	295,6	293,9	295,6
T / K	324,55	324,72	324,72	324,85	324,85	324,85
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	2,135	1,966	2,298	2,560	2,440	3,662
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	29,838	27,504	28,036	27,635	27,844	24,726
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	2,164	1,993	2,326	2,587	2,468	3,686
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	67,07	66,00	69,49	71,14	67,78	69,25
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\text{p}}(\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	4,404	4,434	4,434	4,456	4,456	4,456
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	62,67	61,57	65,06	66,68	63,33	64,79
$\langle \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) \rangle = (64,0 \pm 2,4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com undecano, à temperatura de 324,6 K, para o estudo de vaporização de *N*-(2-aminoetil)morfolina.

Experiências	1	2	3	4	5	6	7
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	23,5105	21,4497	20,4096	19,3788	21,6613	20,2526	20,6022
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	23,5152	21,5202	20,3494	19,4268	21,6897	20,3347	20,6967
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	4,5594	3,2043	3,6925	3,9966	5,5265	3,8178	4,3939
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	294,6	295,8	295,8	296,8	295,7	296,6	296,7
T / K	324,72	324,56	324,78	324,72	323,67	324,72	324,80
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	1,714	1,196	1,391	1,585	2,098	1,466	1,717
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	26,834	28,837	26,639	29,045	27,774	29,416	29,519
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	1,741	1,225	1,418	1,614	2,126	1,496	1,746
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	59,69	59,73	60,02	63,13	60,13	61,24	62,12
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	6,636	6,594	6,651	6,636	6,364	6,636	6,656
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	53,05	53,14	53,37	56,50	53,77	54,61	55,46
K_{cal}	1,0669	1,0651	1,0606	1,0018	1,0527	1,0365	1,0434

$$\langle K_{\text{cal}} \rangle = (1,0434 \pm 0,0094)^a$$

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 7 ensaios.

Tabela 4.3 - Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-(3-aminopropil)morfolina por microcalorimetria Calvet.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	22,6223	21,9193	25,6136	23,7012	21,4164	21,1311
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	22,7290	22,0146	25,6371	23,7842	21,4614	21,1928
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	5,8588	6,8166	6,7991	6,3047	6,5451	5,6060
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	296,4	296,3	296,0	295,8	296,7	296,3
T / K	406,57	406,58	406,45	406,67	406,50	406,58
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	3,232	3,760	3,775	3,410	3,586	3,251
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	45,475	45,700	34,450	42,095	42,497	44,315
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	3,278	3,805	3,809	3,452	3,628	3,295
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	84,35	84,17	84,47	82,56	83,59	88,63
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22,869	22,871	22,840	22,893	22,852	22,871
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	61,49	61,30	61,63	59,67	60,73	65,76
$\langle \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) \rangle = (61,8 \pm 1,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

Tabela 4.4 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com undecano, à temperatura de 410,12 K, para o estudo de vaporização de *N*-(3-aminopropil)morfolina.

Experiências	1	2	3	4
m_{tca} / mg	24,0637	22,1877	24,8992	20,3344
m_{tcr} / mg	24,1513	22,2552	24,9620	20,3494
m_{comp} / mg	5,2138	5,4114	4,3673	4,1260
T_{amb} / K	295,35	295,75	296,55	296,25
T / K	409,95	410,19	410,13	410,21
$\Delta H_{obs} / \text{J}$	2,780	2,857	2,328	2,193
$\Delta H_{brancos} / \text{mJ}$	41,921	43,242	38,545	41,951
$\Delta H_{corr.} / \text{J}$	2,822	2,900	2,367	2,235
$\Delta_{l, 298,15 \text{ K}}^{g, T} H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	84,60	83,77	84,71	84,68
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_m^o (\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	30,244	30,320	30,314	30,326
$\Delta_l^{g, T} H_m^o (T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	54,35	53,45	54,40	54,36
K_{cal}	1,0413	1,0590	1,0405	1,0413
$\langle K_{cal} \rangle = (1,0455 \pm 0,0045)^a$				

^a A incerteza associada corresponde ao desvio padrão da média para 4 ensaios.

Tabela 4.5 - Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-etilmorfolina por microcalorimetria Calvet.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	21,4623	24,7950	25,1841	20,2711	20,6168	19,5893
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	21,5412	24,8160	25,2411	20,3145	20,7141	19,6417
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	5,0690	5,0481	4,4696	5,6581	5,6960	4,9751
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	298,2	298,6	298,8	298,5	298,3	298,3
T / K	375,72	375,96	375,85	375,85	375,85	375,72
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	2,302	2,370	2,060	2,619	2,693	2,282
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	38,652	31,862	33,357	37,981	40,579	39,223
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	2,341	2,402	2,094	2,657	2,734	2,321
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	53,86	55,49	54,63	54,77	55,98	54,41
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\text{p}}(\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	12,428	12,471	12,452	12,452	12,452	12,428
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	41,43	43,02	42,18	42,32	43,52	41,98
$\langle \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) \rangle = (42,4 \pm 0,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

Tabela 4.6 - Resultados experimentais obtidos no estudo de vaporização de *N*-cianomorfolina por microcalorimetria Calvet.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	19,6324	20,9151	22,1503	19,6296	21,1379	20,3121
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	19,6672	20,9984	22,2542	19,6646	21,1941	20,4024
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	6,8441	7,0202	6,9827	6,2494	7,3127	8,2469
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	298,2	298,2	298,3	298,2	298,2	298,2
T / K	375,74	375,85	375,72	375,83	375,84	375,85
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	4,272	4,478	4,181	3,845	4,540	5,243
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	38,242	39,513	39,246	38,273	37,791	40,551
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	4,311	4,517	4,221	3,883	4,578	5,283
$\Delta_{\text{l}, 298,15 \text{ K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	71,52	73,06	68,64	70,56	71,09	72,75
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\text{p}}(\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	10,592	10,609	10,589	10,606	10,607	10,609
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	60,93	62,46	58,05	59,96	60,48	62,14
$\langle \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{p}}(T = 298,15 \text{ K}) \rangle = (60,7 \pm 1,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^a$						

^a A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com decano, à temperatura de 375,80 K, para o estudo de vaporização de *N*-etilmorfolina e *N*-cianomorfolina.

Experiências	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{tca}} / \text{mg}$	21,2484	20,2882	19,6401	21,1200	19,8104	22,4602
$m_{\text{tcr}} / \text{mg}$	21,2872	20,3551	19,6404	21,1382	19,9084	22,5080
$m_{\text{comp}} / \text{mg}$	4,4925	4,5039	4,3733	4,4680	4,3317	4,8576
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	298,3	298,2	298,2	298,3	298,3	298,2
T / K	375,85	375,84	375,85	375,72	375,77	375,74
$\Delta H_{\text{obs}} / \text{J}$	2,155	2,137	2,145	2,150	2,126	2,308
$\Delta H_{\text{brancos}} / \text{mJ}$	36,706	39,299	36,373	35,703	41,475	35,878
$\Delta H_{\text{corr.}} / \text{J}$	2,192	2,176	2,182	2,186	2,167	2,344
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	69,42	68,75	70,97	69,61	71,18	68,66
$\Delta_{298,15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	19,004	19,001	19,004	18,969	18,982	18,974
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (T = 298,15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	50,42	49,74	51,97	50,64	52,20	49,68
K_{cal}	1,0195	1,0333	0,9890	1,0151	0,9846	1,0346

$$\langle K_{\text{cal}} \rangle = (1,0127 \pm 0,0040)^a$$

^a A incerteza associada corresponde a 2,571 a variância estimada, para um grau de confiança de 95 %.

4.8. Referências

- [1] Adedeji, F. A.; Brown, L. S.; Connor, J. A.; Leung, M.; Paz-Andrade, M. I.; Skinner H. A., J. Organomet. Chem., 1975, 97, 221-228.
- [2] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Matos, M. A. R.; Amaral, L. M. P. F., J. Chem. Thermodyn. 1995, 27, 565-574.
- [3] Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B.; Fernandes, O. O. P.; Ribeiro da Silva, M. A. V., Thermochem. Acta, 2004, 415, 15-20.
- [4] Setaram Setsoft 1992, Versão 3.20.
- [5] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III (<http://cccbdb.nist.gov/>)
- [6] Freitas, Vera, comunicação pessoal, 2016.
- [7] Sabbah, R., Xu-wu, A., Chickos, J. S., Planas Leitão, M. L., Roux, M. V., Torres, A., Thermochemica Acta, 1999, 331, 93.

5. Resultados finais e conclusões

5.1. Entalpias de formação no estado gasoso

Na tabela 5.1 são apresentados os resultados calorimétricos finais obtidos para todos os compostos estudados experimentalmente, bem como os resultados obtidos via computacional por Vera Freitas^[1], para a entalpia de formação no estado gasoso dos mesmos compostos. Verifica-se que existe uma boa concordância entre o resultado computacional e o experimental, para cada um dos compostos, o que traduz um suporte para a metodologia de cálculo usada nos estudos computacionais.

Tabela 5.1 - Resultados termoquímicos obtidos, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ (l) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f^\circ H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ (g) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
			experimental	computacional
<i>N</i> -(2-aminoetil)morfolina	$-192,8 \pm 3,6$	$64,0 \pm 2,4$	$-128,8 \pm 4,3$	$-130,1^*$
<i>N</i> -(3-aminopropil)morfolina	$-231,9 \pm 4,6$	$61,8 \pm 1,7$	$-170,1 \pm 4,9$	$-165,8^*$
<i>N</i> -etilmorfolina	$-220,8 \pm 2,9$	$42,4 \pm 0,8$	$-178,4 \pm 3,0$	$-178,5^*$
<i>N</i> -cianomorfolina	$-42,5 \pm 4,5$	$60,7 \pm 1,6$	$18,2 \pm 4,8$	$16,3^*$

*Calculado através do método computacional G3(MP2)//B3LYP, tendo em conta a composição conformacional, de cada composto.

Para a *N*-etilmorfolina, o valor da entalpia molar de formação no estado padrão no estado líquido, tal como o valor da entalpia molar de vaporização são próximos dos existentes na literatura^[2], $-225,6 \pm 1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $42,07 \pm 0,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente.

Os valores experimentais de entalpia molar de formação padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ (g)$, a 298,15 K, foram calculados através da expressão 5.1.

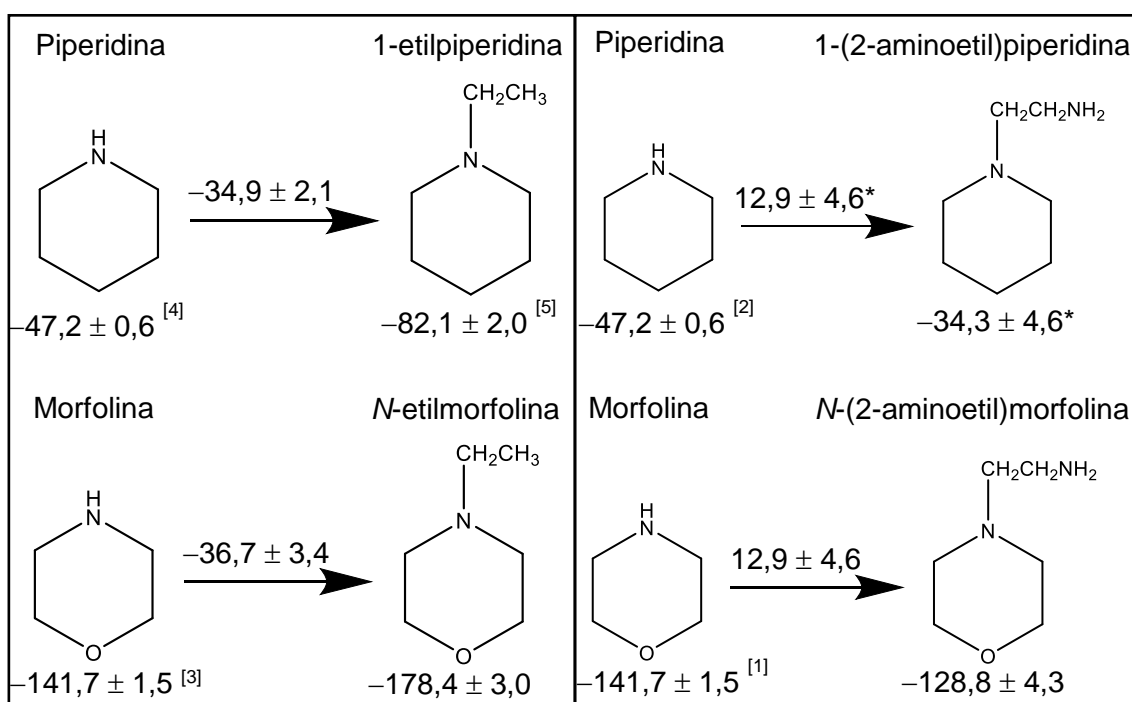
$$\Delta_f H_m^\circ (g) = \Delta_f H_m^\circ (l) + \Delta_f^\circ H_m^\circ \quad (5.1)$$

Por sua vez, os valores computacionais desse parâmetro foram obtidos através de reações de atomização. Estas reações são caracterizadas pela quebra de todas as ligações homolíticas da molécula dando origem a todos os átomos que fazem parte da sua constituição.

5.2. Comentários sobre efeitos entálpicos de grupos substituintes na morfolina

Através da figura 5.1 é possível verificar, recorrendo ao valor de entalpia de formação da morfolina^[3], que a presença do substituinte aminoetilo no azoto do heterociclo resulta num aumento de entalpia de $12,9 \pm 4,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; a presença do substituinte aminopropilo, resulta na diminuição entálpica de $28,4 \pm 5,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; a presença do substituinte etilo, provoca a diminuição de entalpia de $36,7 \pm 3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; e a presença do substituinte ciano, tem como consequência o aumento entálpico em $159,9 \pm 5,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em relação à morfolina. É ainda possível verificar que a “adição” de um grupo metileno, na cadeia do substituinte aminoetilo, resulta numa diminuição de entalpia de $41,3 \pm 6,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.3. Desenvolvimento de esquemas de previsão



* valores estimados

Todos os valores encontram-se em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Esquema 5.1 – Esquema de previsão que permite estimar a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso da 1-(2-aminoetil)piperidina.

Com base no estudo desenvolvido neste trabalho, apresenta-se uma estimativa da entalpia de formação padrão, no estado gasoso, de um composto não estudado experimentalmente (esquema 5.1). A partir do esquema de previsão apresentado é possível verificar que o efeito entálpico associado à presença do grupo etilo ligado ao

azoto do anel da piperidina assemelha-se ao efeito entálpico associado à presença do mesmo grupo no correspondente derivado da morfolina. Deste modo, verificando o efeito entálpico associado à presença do substituinte amino na cadeia etilo, na morfolina, é possível estimar a entalpia molar de formação no estado gasoso para o composto 1-(2-aminoetil)piperidina.

5.4. Considerações finais

Considera-se que o trabalho constitui uma contribuição significativa para o estudo termoquímico dos derivados da morfolina, classe de compostos para a qual se dispõe de um número muito escasso de dados. Por sua vez, os resultados obtidos parecem consistentes e constituirão uma base para o estabelecimento de relações energético-estruturais em derivados da morfolina.

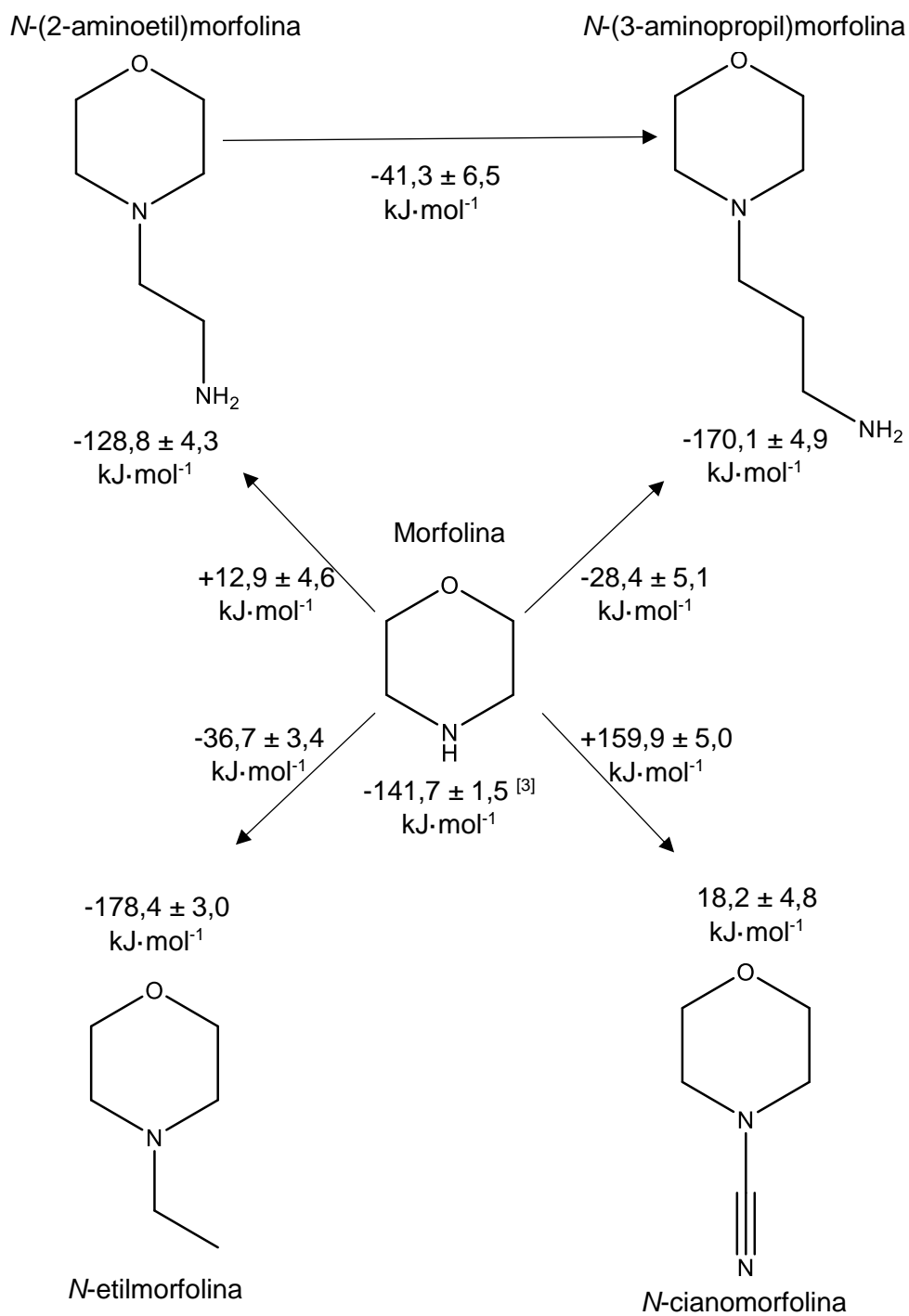


Figura 5.1 – Incrementos entálpicos referentes à presença de diferentes grupos funcionais no anel da morfolina.

5.5. Referências

- [1] Freitas, V. L. S.; comunicação pessoal.
- [2] Verevkin, S P.; *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, 30, 1069-1079.
- [3] Freitas, V. L. S.; Gomes, J. R. B.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; *J. Chem. Eng. Data*, 2014, 59, 312-322.
- [4] Good, W. D.; *J. Chem. Eng. Data*, 1972, 17, 28-31.
- [5] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Cabral, J. I. T. A.; Gomes, J. R. B.; *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38, 1072-1078.